BEITRAG ZUR KENNTNIS
DER
THERMOELEKTRISCHEN EIGENSCHAFTEN DER METALLEGIERUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
GENEHMIGT
VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER
FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT
ZU BERLIN.

VON
WERNER HAKEN
AUS BISCHOFSBURG IN OSTPREUSSEN.

TAG DER PROMOTION: 19. JANUAR 1910.

MIT ACHT TAFELN.

LEIPZIG
JOHANN AMBROSIUS BARTH
1910.

70

Referenten:

Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Rubens.

Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Planck.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

MEINEN ELTERN

Einleitung.

Unsere Kenntnis von der Konstitution der Metallegierungen war bis Ende der neunziger Jahre eine recht unsichere, da die gewöhnlichen analytischen Methoden der Chemie hier nicht zum Ziele führten und die aus der Rückstandsanalyse über das Auftreten etwaiger Verbindungen in den Legierungsreihen gezogenen Schlüsse sehr wenig zuverlässig und vielfach unwahrscheinlich erschienen.

Erst der weitere Ausbau der Prinzipien der Thermodynamik ermöglichte einen tieferen Einblick in die hier herrschenden Verhältnisse und gab die Mittel zu sicheren Methoden der Forschung.

In experimenteller Hinsicht schuf die von Hrn. Tammann begründete thermische Analyse der Metallegierungen in den letzten Jahren ein reiches Beobachtungsmaterial, das in Verbindung mit der mikroskopischen Untersuchung der Struktur nicht nur sicheren Aufschluß über ihre chemische Beschaffenheit gab, sondern auch zur Auffindung von Gesetzmäßigkeiten zwischen Konstitution und anderen Eigenschaften der Legierungen führte, die bisher in keinem Zusammenhang zu stehen schienen, und diese Beziehungen ermöglichten es dann wieder, die aus der thermischen Analyse gezogenen Schlüsse zu stützen und in solchen Fällen, in denen diese Methode nicht mehr anwendbar war, in der Erforschung der Konstitution weiter zu führen.

So haben außer der Untersuchung der Struktur die Bestimmungen der spezifischen Volumen, der magnetischen Eigenschaften, des elektrischen Potentials und der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration wertvolle Resultate geliefert, die einen tieferen Einblick in das Wesen

der Legierungen gestatteten, als es durch die thermische Analyse allein möglich war.

Für Beziehungen zwischen den thermoelektrischen Kräften und anderen Eigenschaften der Legierungen lagen systematische Untersuchungen bisher nicht vor; ich habe es daher auf Veranlassung von Hrn. Geheimrat Rubens unternommen, hierüber Versuche anzustellen, und es haben sich auch hier bestimmte Gesetzmäßigkeiten ergeben; doch möchte ich, bevor ich die Versuchsresultate mitteile, kurz auf die eben erwähnten Untersuchungsmethoden eingehen, da ich auf diese bei der Diskussion der Ergebnisse zurückkommen muß.

Erster Teil.

Die bisherigen Untersuchungsmethoden binärer Metallegierungen.

Die thermische Analyse binärer Metallegierungen gründet sich auf die Untersuchung des Gleichgewichtszustandes, der sich zwischen der Schmelze und den ausgeschiedenen Kristallarten eines Systems zweier unabhängiger Bestandteile in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration einstellen muß. Die erforderlichen Daten ergeben sich durch Beobachtung der Abkühlungsgeschwindigkeit von Schmelzen verschiedener Konzentrationen unter den gleichen äußeren Abkühlungsbedingungen. Trägt man die hierbei beobachteten Haltepunkte in ein Konzentrationstemperaturdiagramm ein, so entsteht ein Kurvenzug, der über die Eigenschaften des betreffenden Systems völligen Aufschluß liefert.

Bei diesen Untersuchungen sind nun zwei Hauptfälle zu unterscheiden, die prinzipiell verschiedene Gleichgewichtsbedingungen ergeben, nämlich, daß beide Komponenten in festem Zustande keine Mischbarkeit miteinander zeigen, und dann, daß sie eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen bilden. Nichtmischbarkeit in festem Zustand kommt dadurch in den Schmelzdiagrammen zum Ausdruck, daß die primäre Ausscheidung beider Kristallarten längs zweier Kurven erfolgt, die sich im eutektischen Punkte schneiden, und daß die ge-

meinsame Erstarrung aller Schmelzen bei ein und derselben Temperatur vor sich geht. Dagegen verläuft die Kurve des Kristallisationsbeginnes kontinuierlich zwischen den reinen Komponenten, wenn die Metalle auch im festen Zustande in allen Verhältnissen miteinander mischbar sind; das Gebiet des völlig Erstarrten ist in diesem Falle von dem des vollkommen Flüssigen durch einen Bezirk getrennt, in dem Gleichgewicht zwischen der Schmelze und den ausgeschiedenen Kristallarten besteht; Hr. Roozeboom[1]) hat zuerst die hierbei möglichen Formen der Schmelzkurve aus thermodynamischen Betrachtungen abgeleitet.

Diese einfachen Kristallisationsbedingungen werden jedoch sehr selten bei der Untersuchung von Legierungen angetroffen, es treten vielmehr durch Bildung einer oder mehrerer Verbindungen zwischen den Komponenten, unvollständige Mischbarkeit in festem Zustande und das Vorhandensein polymorpher Umwandlungen häufig wesentliche Verwickelungen bei der Untersuchung der Konstitution auf.

Für das Vorhandensein einer Verbindung in der Legierungsreihe ergeben sich bei Nichtmischbarkeit in festem Zustande folgende Kriterien:

1. Die Schmelzkurve muß bei der der Verbindung entsprechenden Konzentration ein relatives Maximum besitzen.
2. Die eutektischen Horizontalen müssen hier enden.
3. Eine Legierung, deren Zusammensetzung der Verbindung entspricht, muß bei konstanter Temperatur schmelzen.

Ist dagegen die Verbindung nicht unzersetzt schmelzbar, sondern spaltet sie sich beim Erwärmen in eine Schmelze und eine Kristallart, so hat man es mit dem Fall eines „verdeckten Maximums“ zu tun; die für diesen Fall typischen Kennzeichen hat Hr. Tammann[2]) entwickelt.

Wenn schließlich die Verbindung in geschmolzenem Zustande ihre Bestandteile zu lösen vermag, so muß sie, wie Hr. Ruer[3]) nachgewiesen hat, im Gleichgewichtszustand dissoziiert sein, auch dadurch entsteht eine weitere Schwierigkeit für den Nachweis ihrer Existenz.

---

1) B. H. W. Roozeboom, Zeitschr. f. physik. Chem. **30.** 1899.
2) G. Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **37.** p. 303. 1903.
3) R. Ruer, Zeitschr. f. physik. Chem. **59.** p. 1. 1907.

Dann kommt es häufig vor, daß die ausgeschiedenen Kristalle bei weiterer Temperaturerniedrigung in eine andere Modifikation übergehen können; die hier theoretisch möglichen Fälle hat Hr. Roozeboom[1]) eingehend behandelt.

So zuverlässig auch die aus der thermischen Analyse gezogenen Schlüsse sind, so ist es doch sehr erwünscht, die auf diesem Wege erhaltenen Aufschlüsse noch durch die Untersuchung anderer physikalischer Eigenschaften zu stützen bzw. zu erweitern.

Zu diesem Zweck dient in erster Linie die mikroskopische Untersuchung der auf Spiegelglanz polierten Reguli, ferner kann auch nach Hrn. Maey[2]) die Bestimmung der spezifischen Volumen in Abhängigkeit von der Konzentration über das Auftreten von Verbindungen Aufschluß geben.

Verläuft die Ausscheidung oder Umwandlung der Kristalle unter sehr geringer Wärmetönung, so wird man aus der thermischen Analyse hierüber keine Aufklärung erhalten können, wohl aber sind hierzu Methoden geeignet, die sich auf die magnetischen und elektrischen Eigenschaften der Legierungen stützen.

So wurde durch Untersuchung der Permeabilität die Erforschung einer Anzahl von Legierungen betreffs der in ihnen auftretenden Umwandlungen ermöglicht; Hr. Guillaume untersuchte auf diesem Wege das System Eisen–Nickel, Hr. Sahmen Kupfer–Kobalt, Hr. Voss die Legierungen von Nickel mit Zinn, Blei, Thallium und Magnesium.

Von den elektrischen Eigenschaften wurde zuerst die Bestimmung ihrer elektrolytischen Lösungstension benutzt, um einen tieferen Einblick in ihre Konstitution zu gewinnen, und zwar wurde diese Methode zuerst von Hrn. Andreä[3]) und Hrn. Laurie[4]) in Anwendung gebracht; jedoch waren die hierbei erhaltenen Resultate mit den auf thermischem Wege gewonnenen nicht in Einklang zu bringen, bis es Hrn. Bilj[5])

---

1) B. H. W. Roozeboom, Ztschr. f. physik. Chem. **30.** p. 413. 1899.
2) E. Maey, Zeitschr. f. physik. Chem. **38.** p. 292. 1901.
3) Andreä, Zeitschr. f. physik. Chem. **7.** p. 241. 1891.
4) Laurie, Am. Chem. Soc. **65.** p. 1031. 1894.
5) Bilj, Zeitschr. f. physik. Chem. **41.** p. 641. 1902.

für das System Quecksilber–Cadmium und dann Hrn. Puschin[1]) für eine große Reihe von Legierungen gelang, eine hinreichende Übereinstimmung mit den Aussagen des Schmelzdiagramms zu erhalten.

Eine Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit binärer Metallegierungen von ihrer Konstitution war von vielen Forschern vermutet worden; doch ergaben sich, da eine klare Erkenntnis der Konstitution fehlte, keine eindeutigen Beziehungen. Erst Hrn. Guertler[2]) gelang es, diese Abhängigkeit durch Vergleich mit den Ergebnissen der thermischen Analyse aufzudecken; er kam auf Grund des reichen, ihm vorliegenden Tatsachenmaterials zu folgenden Regeln:

1. Die Leitfähigkeit binärer Metallegierungen, in denen keine Mischkristalle auftreten, ist eine lineare Funktion der Volumenkonzentration.

2. Die Leitfähigkeit von metallischen Mischkristallen ist stets um vieles geringer als nach der Mischungsregel zu erwarten wäre.

3. Die Leitfähigkeitskurve solcher Legierungen, in denen Verbindungen auftreten, ist durch einen Knick bei der entsprechenden Konzentration charakterisiert.

4. Herrscht unvollständige Mischbarkeit in festem Zustande, so wird sich die Mischungsgrenze ebenfalls als Knick auf der Leitfähigkeitskurve ausprägen, indem der Verlauf der Kurve von diesem Punkt bis zum Wiederauftreten der Mischkristalle linear erfolgt.

Wenn auch einige Folgerungen, die Hr. Guertler betreffs des Auftretens von Verbindungen in den Legierungsreihen zog, sich als nicht stichhaltig erwiesen, so liegt diese der Methode anscheinend anhaftende Unsicherheit wohl zum großen Teil daran, daß die Leitfähigkeitsbestimmung, auf die Hr. Guertler sich bezieht, nicht an gegossenen, langsam gekühlten Stäben, sondern an gezogenen Drähten der betreffenden Legierungen vorgenommen wurden; durch eine derartige Bearbeitung kann jedoch häufig das Leitvermögen wesentlich beeinflußt und eine Verschleierung der in Wirklichkeit herrschenden Verhältnisse

1) Puschin, Zeitschr. f. anorg. Chem. **56.** p. 1. 1907.
2) Guertler, Zeitschr. f. anorg. Chem. **51.** p. 397. 1906.

herbeigeführt werden, so daß man es durch die Untersuchungen von Hrn. Guertler als erwiesen betrachten kann, daß wie jedes reine Metall, so auch jede Metallverbindung durch eine für sie typische spezifische Leitfähigkeit charakterisiert ist und sich auf der Leitfähigkeitskurve nach Maßgabe der in der Legierungsreihe herrschenden Kristallisationsverhältnisse ausprägen wird, daß ferner die elektrische Leitfähigkeit ein sehr sicheres Kriterium für das Auftreten von Mischkristallen bildet.

Auch zwischen dem Temperaturkoeffizienten des Leitvermögens und der Konstitution der Legierungen gelang es Hrn. Guertler[1]), Gesetzmäßigkeiten aufzufinden, und zwar ergab sich, daß die Kurve, welche die prozentische Änderung des Leitvermögens in einem bestimmten Temperaturintervall in Abhängigkeit von der Konzentration der erstarrten Schmelzen angibt, den Leitfähigkeitskurven bei konstanter Temperatur proportional ist. Da die große Sprödigkeit vieler Metalllegierungen es häufig unmöglich macht, den Metallen eine für exakte Leitfähigkeitsbestimmungen geeignete Form zu geben, so hat Hr. Guertler vorgeschlagen, diese letzte Methode der Untersuchung des Temperaturkoeffizienten an Stelle des Leitvermögens selbst zur Ermittelung der Konstitution zu benutzen.

Zweiter Teil.

Die thermoelektrischen Eigenschaften der Metallegierungen.

Über die thermoelektrischen Eigenschaften der Legierungen sind seit Entdeckung der Thermoelektrizität durch Seebeck 1826 bis in die neueste Zeit zahlreiche Untersuchungen angestellt worden. Man fand, daß sich die Legierungen in thermoelektrischer Hinsicht teils in die Reihe ihrer Komponenten einordnen ließen, teils aber auch weit außerhalb dieser ständen. So waren es vor allem die Untersuchungen E. Becquerels[2]) über Antimon–Zink- und Antimon–Cadmiumlegierungen, die zu der Vermutung Anlaß gaben, daß Legierungen von gleichen

1) Guertler, Zeitschr. f. anorg. Chem. 54. p. 88. 1907.
2) E. Becquerel, Ann. de chim. et phys. (4) 8. 1866.

Äquivalenten beider Komponenten besonders hohe thermoelektrische Kräfte besäßen, ohne daß jedoch diese Vermutung durch weitere Versuche bestätigt werden konnte. Auch irgendwelche anderen Anhaltspunkte schienen für diese Eigenschaft der Legierungen gänzlich zu fehlen, nur so viel ergab sich, daß die Thermokräfte selten eine rein additive Funktion ihrer Zusammensetzung waren. Es war daher von Interesse, zu untersuchen, ob sich nicht doch Beziehungen zwischen Thermokraft und anderen Eigenschaften der Legierungen finden ließen, und zwar mußte hierbei in erster Linie ihre chemische Konstitution, in die wir dank der zahlreichen metallographischen Arbeiten der letzten Jahre einen tieferen Einblick gewonnen haben, in Betracht kommen, da die Thermokraft geradeso wie andere physikalische Eigenschaften eines Metalls häufig durch schon geringe Zusätze bedeutend geändert wird, auch die Art der Bearbeitung, z. B. Ausglühen, Hämmern, Pressen, die in gewissem Sinne die molekulare Anordnung der Substanz bedingt, von wesentlichem Einfluß auf die Thermokraft sein kann; jedoch ergab die bisherige Literatur keine Anhaltspunkte für das Vorhandensein solcher Beziehungen, außer einer kurzen Notiz von Hrn. Sahmen[1]) gelegentlich der Untersuchung des Systems Kupfer–Kobalt, auf das ich später noch eingehender zurückkomme.

Bekanntlich ist die Thermokraft bei größeren Temperaturdifferenzen diesen nicht mehr proportional, sondern erreicht im allgemeinen bei einer bestimmten Temperatur einen extremen Wert. Diese Eigenschaft stellt sich durch die Formel von Avenarius dar

$$E = a(t_1 - t_0) \pm b(t_1^2 - t_0^2),$$

wo t_0 die Temperatur der einen, t_1 die der anderen Lötstelle bedeutet, und a und b zwei für die betreffende Substanz charakteristische Größen sind, die Tait zur Konstruktion seiner Thermokraft-Diagramme benutzte, indem er den Differentialquotienten dE/dt als Ordinate, die Temperatur als Abszisse auftrug. Da b im Verhältnis zu a stets sehr klein ist, so wird man bei kleinen Temperaturdifferenzen in erster Annäherung das zweite Glied gegen das erste vernachlässigen können, wie

1) Sahmen, Zeitschr. f. anorg. Chem. 57. 1908.

denn auch die hier untersuchten Thermokräfte, indem die eine Lötstelle auf 0° gehalten wurde, während die Temperatur der anderen zwischen 18° und 40° variierte, der Temperaturzunahme angenähert proportional waren, wie aus den mitgeteilten Tabellen hervorgeht.

Die thermoelektrische Eigenschaft einer Substanz soll hier als die E.M.K. in Mikrovolt definiert werden, die sie zwischen 18° und 19° gegen elektrolytisch reines Kupfer hervorruft, und zwar positiv, wenn der Strom vom Kupfer durch die warme Lötstelle zu ihr gerichtet ist. Trägt man diese für verschiedene Legierungen erhaltenen Werte in Abhängigkeit von der Konzentration in ein Koordinatensystem ein, so gibt die dadurch entstehende Kurve ein Bild der thermoelektrischen Eigenschaften des betreffenden Systems, unabhängig von dem Vergleichsmetall.

A. Versuchsanordnung.

Die Herstellung der Legierungen erfolgt in der Weise, daß Substanzmengen von 0,5 g, die nach Gewichtsprozenten auf Milligramm genau gewogen worden waren, in Glastiegeln aus Jenaer Hartglas im Wasserstoffstrom geschmolzen und dann in vorher mit Quecksilber kalibrierten, ebenfalls aus Hartglas hergestellten Kapillarröhren mit der Wasserstrahlpumpe bis zu 3 cm angesaugt wurden. Diese geringen Mengen erwiesen sich als völlig ausreichend und hatten den Vorteil, daß die Legierungen einheitlich erstarrten und durch allmähliche Abkühlung, für die stets bei der Herstellung gesorgt wurde, wie später beschrieben wird, den stabilen Gleichgewichtszustand erreichen konnten; Kontrollversuche, die ich in dieser Hinsicht anstellte, indem ich die Legierungen während mehrerer Stunden im Thermostaten bis in die Nähe ihrer Schmelztemperatur erwärmte und wieder sehr langsam abkühlte, ergaben keine größere Abweichung als 4 Proz. gegen die früheren Werte der Thermokraft und des elektrischen Leitvermögens, lagen also innerhalb der hier zulässigen Versuchsfehlergrenzen. Nur in einigen Fällen waren Abweichungen zu bemerken, die aber durch die Struktur der betreffenden Legierungen ihre Erklärung fanden, worauf ich noch eingehender zurückkommen werde.

Zur Heizung diente ein elektrischer Ofen, der dadurch hergestellt wurde, daß ich 0,3 mm starken Nickeldraht auf einen Tonzylinder, wie er bei den Bunsenelementen Verwendung findet, wickelte und die einzelnen Windungen durch ein Gemisch von gebrannter Magnesia und Wasserglas voneinander isolierte. Der noch mit mehreren Schichten Asbestpapier umwickelte Ofen wurde in einen größeren Zylinder gestellt und der Zwischenraum durch Asbest ausgefüllt. Bei

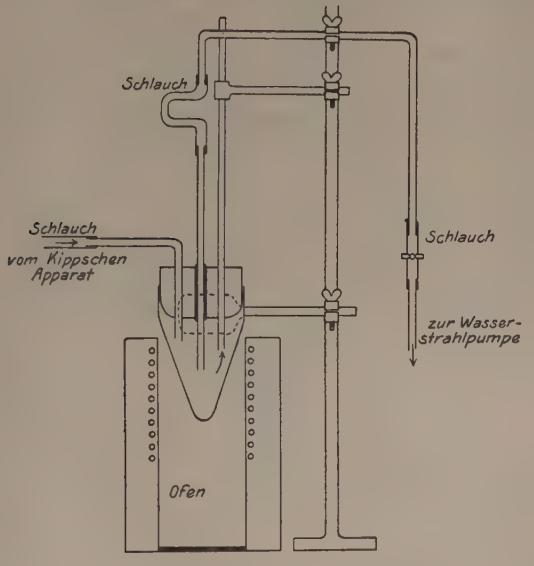


Fig. 1.

Zimmertemperatur hatte der Ofen einen Widerstand von 11 Ohm. In den inneren Zylinder wurde das Schmelzgefäß gesenkt, und die eintretende Schmelzung des Gemisches konnte direkt beobachtet werden, die erreichte Temperatur wurde durch ein Thermoelement aus Eisenkonstantan bestimmt. Der Ofen wurde unter Zuhilfenahme eines Vorschaltwiderstandes von 22 Ohm an die 110 Voltleitung gelegt. Unter allmählicher Ausschaltung des Vorschaltwiderstandes war es möglich, bereits nach 12 Minuten eine Temperatur von 600° im Schmelzgefäß zu erreichen.

Die in den Röhrchen hochgesaugten Schmelzen wurden langsamer Abkühlung überlassen. Das Ansaugen der Schmelzen ließ sich durch einen mit einer Schraube versehenen Quetschhahn in der gewünschten Weise regulieren. Der Wasserstoff wurde dem Kippschen Apparat entnommen und durch zwei Waschflaschen geleitet. In Fig. 1 ist die zur Schmelzung benutzte Anordnung skizziert.

Die so erhaltenen Stäbchen von 2—3 cm Länge wurden dann mittels Wasserstoffflamme mit Kupferdraht, der von Kahlbaum als elektrolytisch rein bezogen war, verschmolzen. Um bei einem jedesmaligen Versuch mehrere Elemente untersuchen zu können, benutzte ich ein Glasgefäß von 22 cm Länge, 15 cm Breite und 9 cm Höhe. In der

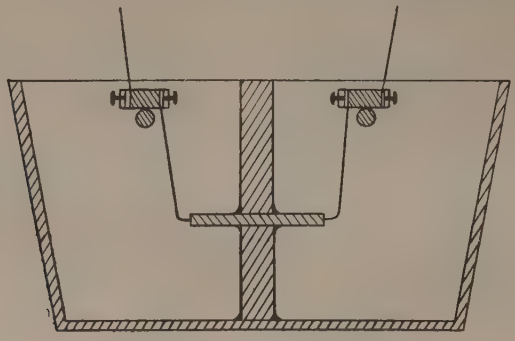


Fig. 2.

Längsrichtung war eine zweiteilige Wand eingekittet, deren obere Hälfte herausgenommen werden konnte, so daß zwei voneinander getrennte Räume entstanden. Zwischen die beiden Teile der Wand konnten dann je 12 der so hergestellten Thermoelemente dicht eingesetzt werden. Die Verbindung der Elemente mit dem Meßinstrument erfolgte durch Klemmen, die auf Glasstäben voneinander isoliert angebracht waren. Die Glasstäbe waren zu beiden Seiten der Wand zwischen den beiden Querwänden des Gefäßes befestigt. Fig. 2 stellt einen Querschnitt durch das Gefäß dar.

Die eine Lötstellle der Elemente wurde stets auf der Temperatur des schmelzenden Eises gehalten, während die

Temperatur der anderen zwischen 18° und 40° lag. Zur Erwärmung wurde Paraffinöl, und nicht Wasser verwendet, um bei eventuellen Kontaktfehlern das Auftreten elektrolytischer Ströme zu verhindern. Die Temperaturablesung geschah mittels eines Thermometers, das noch Zehntelgrade abzulesen gestattete und dessen Gefäß in unmittelbare Nähe der Lötstellen gebracht wurde. Eine Berücksichtigung der Wärmeleitungsverluste durch die Stäbchen war wegen ihres geringen Leitvermögens und kleinen Querschnitts nicht erforderlich, wie ein mit Wismut angestellter Versuch zeigte. Zu dem Versuch wurde ein Stab von 4 cm Länge und 12,5 mm² Querschnitt verwendet, in dessen Enden Löcher zur Aufnahme der Lötstelle des Thermoelements angebracht waren. Es zeigte sich hierbei bei einer Temperaturdifferenz von 19,8° der Bäder eine solche von 19,4 der Stabenden, bei 37,2° betrug der Temperaturunterschied der Stabenden 36,4°. Da der Querschnitt der untersuchten Thermoelemente im Mittel nur 1 mm² betrug und die Wärmeleitfähigkeit jedenfalls nach dem Wiedemann-Franzschen Gesetze von derselben Größenordnung wie die des Wismuts war, so wird man annehmen dürfen, daß die wirkliche Temperatur der Lötstellen sich von denen der Bäder nur um einige Zehntelgrade unterschieden, so daß bei der für diesen Zweck erforderlichen Meßgenauigkeit dieser geringe Unterschied vernachlässigt werden konnte.

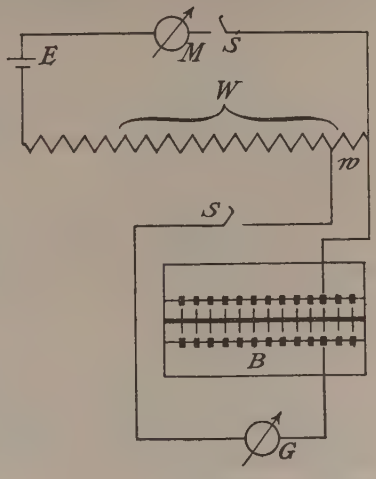


Fig. 3.

Die Messung der Thermokräfte wurde mittels der in Fig. 3 skizzierten Kompensationsmethode ausgeführt. Der Hauptstromkreis wurde gebildet von einem Wolffschen Rheostaten von 10000 Ohm *W*, einem Akkumulator *E* und einem Milliamperemeter *M*. Die Zweigleitung bestand aus den Thermoelementen im Behälter *B* und einem Galvanometer nach

Desprez-d'Arsonval von $1{,}25 \cdot 10^{-6}$ Volt–Empfindlichkeit. Zeigte das Milliamperemeter bei Stromlosigkeit von G den Strom i an, so war die Thermokraft des untersuchten Elements bei der betreffenden Temperatur $E = i \cdot w$. Bei den verhältnismäßig hohen Werten der Thermokraft, die hier im allgemeinen vorlagen, wurde für w ständig 0,1 Ohm gewählt, die Kompensation durch Änderung von W bewirkt, so daß der Ausschlag des Milliamperemeters die Thermokraft direkt in 10^{-4} Volt abzulesen gestattete. Bei Elementen mit geringerer Thermokraft wurden die Ablenkungen des Galvanometerspiegels zur Messung benutzt. Die Empfindlichkeit beider Meßmethoden war für

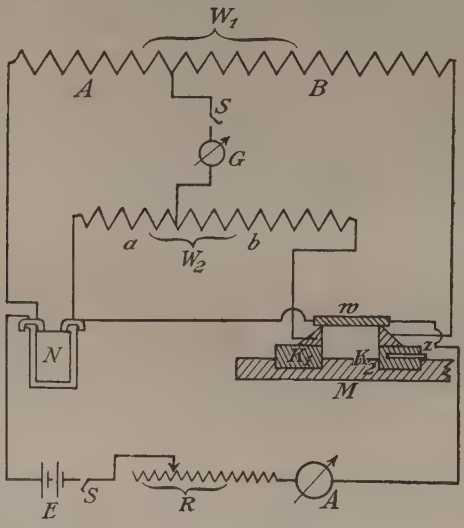


Fig. 4.

den vorliegenden Zweck völlig ausreichend; ein störender Einfluß von Thermokräften, die eventuell in der Zweigleitung durch die Berührung zwischen den Kupferdrähten und den Messingklemmen hätte auftreten können, war durch Versuche nicht nachzuweisen.

Zur Bestimmung des elektrischen Leitvermögens der Legierungen benutzte ich die Thomsonsche Brückenanordnung, wie sie in Fig. 4 wiedergegeben ist. Als Stromquelle dienten zwei Akkumulatoren E. Die Stromstärke wurde durch den

Regulierwiderstand R variiert und am Amperemeter A, dessen Meßbereich bis zu 5 Ampere ging, abgelesen. Verglichen wurde der Widerstand der Elemente, deren Widerstand unter 1 Ohm lag, mit einer von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichten Widerstandsnormale von 0,01 Ohm, die in einem mit Paraffinöl gefüllten Glasgefäß hing, während bei höheren Widerständen die Wheatstonesche Brückenanordnung benutzt wurde. Die zu untersuchenden Stäbchen wurden auf die Messingschneiden, die die Form eines dreiseitigen Prismas hatten, der Klötze K_1 und K_2 gelegt, auf denen sie durch zwei Kautschukfedern mit gleichbleibendem Druck festgehalten wurden. K_1 war auf den Maßstab N fest angebracht, während K_2 verschoben und die Entfernung der Schneiden durch den Zeiger Z bestimmt werden konnte. W_1 war ein Rheostat von 10000 Ohm, W_2 ein solcher von 1000 Ohm, G ein Dosengalvanometer. Ist letzteres durch entsprechende Regulierung von W_1 und W_2 stromlos, so gilt die Beziehung

$$\frac{A}{B} = \frac{a}{b} = \frac{0{,}01}{w}$$

$$w = 0{,}01 \,.\, \frac{B}{A},$$

wenn $A\,B$, $a\,b$ die entsprechenden Widerstände bedeuten. Da das Leitvermögen einer Substanz bei Zimmertemperatur definiert ist als der reziproke Wert des Widerstandes, den 1 cm Würfel der Substanz bei 18° hat, hier der Querschnitt der Stäbchen in mm² durch Auswägung mit Quecksilber bestimmt war und 1 Ohm = 10^{-9} el.-mag. C.G.S.-Einheiten des Widerstandes, so ergab sich für das Leitvermögen der Legierungen

$$K = \frac{l}{10^{-2} \,.\, w \,.\, 10^{-9}} = \frac{l}{q \,.\, w} \cdot 10^{-7} \text{ el.-mag. Einheiten,}$$

wobei l in cm durch den Abstand der Schneiden gegeben war.

Wie alle physikalischen Eigenschaften sind auch Leitvermögen und Thermokraft an Kristallen vektorieller Natur, in den Kristallen verschieden, je nach der Orientierung der Achsen; man wird daher die hier erhaltenen Resultate als Mittelwerte zwischen den extremen Fällen der Achsenanordnung betrachten müssen.

B. Versuchsergebnisse.

Untersucht wurden auf diesem Wege zunächst Thermokraft und Leitfähigkeit einiger Tellurlegierungen, über die ausgearbeitete Schmelzdiagramme vorlagen, da bisher die Thermokräfte dieser Systeme nicht bestimmt waren, und weil zu erwarten stand, daß etwaige Beziehungen zwischen ihnen und anderen Eigenschaften dieser Legierungen wegen der verhältnismäßig hohen Thermokraft des Tellurs sich hier am deutlichsten ausprägen würden. Verwendet wurde chemisch reines Tellur, und das von der Firma C. A. F. Kahlbaum käufliche. Das chemisch reine Tellur hatte Hr. Prof. Markwald in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt, dem ich hierfür auch an dieser Stelle sowie für seine freundlichen Ratschläge meinen verbindlichsten Dank aussprechen möchte. Das Kahlbaumsche Tellur ist bei Verwendung durch * in den Tabellen gekennzeichnet. Die übrigen Substanzen wurden ebenfalls von Kahlbaum bezogen. Auf eine chemische Analyse der hergestellten Legierungen mußte wegen deren großer Schwierigkeit verzichtet werden. Da jedoch die Schmelztemperaturen der betreffenden Mischungen aus den Schmelzdiagrammen bekannt waren, konnte durch die elektrische Heizung leicht eine gerade zum Schmelzen hinreichende Erwärmung bewirkt werden, so daß Tellur–Wasserstoffbildung ausgeschlossen war, andererseits kann die Übereinstimmung in den Werten der Thermokraft und des elektrischen Leitvermögens mehrfach hergestellter Legierungen als Maß für die Erreichung der gewünschten Zusammensetzung dienen.

Zunächst untersuchte ich die von E. Becquerel bereits auf ihr thermoelektrisches Verhalten hin bestimmten Legierungen und fand im wesentlichen dieselben Beziehungen der Thermokraft zwischen den reinen Metallen und den entsprechenden Legierungen. Tab. 1 gibt die gegen Kupfer zwischen 0^0 und 30^0 gemessenen Thermokräfte der Legierungen, die nach Becquerel in den Reihen am meisten ihre Komponenten überragen.

Tabelle 1.

	Thermokräfte in 10^{-6} Volt bei 1° Temperaturdifferenz					Mittel
Bi	− 54	− 58	− 56	− 62	−58	− 58
Sb	+ 32	+ 30	+ 33	+ 33	+31	+ 32
Cd	+ 0,35	+ 0,38	+ 0,37	+ 0,39	—	+ 0,38
Zn	− 0,3	− 0,28	− 0,27	− 0,29	—	− 0,28
90% Bi, 10% Sb	− 76	− 78	− 74	− 79	−78	− 77
Sb–Cd gl. Äquiv.	+306	+302	+308	+304	—	+305
Sb–Zn gl. Äquiv.	+109	+115	+112	+107	—	+110

Cadmium und Zink erhöhen die Thermokraft von Antimon, mit diesem zu gleichen Äquivalenten gemischt, um das Zehnfache bzw. Dreifache, während die Thermokraft von Wismut durch 10 Proz. Antimon um ca. 40 Proz. erniedrigt wird.

Reines Tellur.

Für Tellur gibt Becquerel ca. 400 Mikrovolt für 1° Temperaturdifferenz an; die sonstigen Angaben in der Literatur hierüber sind ziemlich widersprechend. Bei der Bestimmung der Thermokraft des chemisch reinen Tellurs erhielt ich zunächst sehr stark voneinander abweichende Werte. Die Ursache hierfür zeigte sich schließlich in den verschiedenen Abkühlungsbedingungen, unter denen die zur Messung dienenden Stäbchen hergestellt wurden. Die Thermokraft des Tellurs erwies sich als um so größer, je schneller die Abkühlung erfolgte. Besonders deutlich tritt dieser Einfluß bei den Elementen 178 a/e Tab. 2b zutage. Hier war es gelungen, das geschmolzene Tellur so schnell in die Kapillare zu saugen, daß es diese auf eine Länge von ca. 15 cm erfüllte. Dieser Faden ragte um etwa 7 cm aus dem Schmelzgefäß heraus und mußte somit in seinem oberen Teil wesentlich schneller erstarren, als das im Tiegel langsam abkühlende Ende. Der Stab wurde in fünf Teile geteilt und die Thermokraft der einzelnen gemessen; dabei zeigten die oberen Teile einen höheren Wert als die unteren langsam gekühlten. Ich versuchte nun den Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit dadurch zu bestimmen, daß ich die Elemente Nr. 83 a/d und 86—86c

Tabelle 2a.

Tellur.

Nr.	Abkühlungsbedingungen	Thermokraft in 10^{-3} Volt für verschiedene Temperaturdifferenzen				Thermokraft für 1° Temp.-Diff.
1a	an der Luft schnell erkaltet	$T = 16{,}5°$ $E = 8{,}1$	$T = 23{,}8°$ $E = 11{,}6$	$T = 31°$ $E = 15{,}2$	$T = 39{,}2°$ $E = 19{,}2$	$E = 490 \cdot 10^{-6}$ Volt
1b	„	17° 8,85	22,9° 12,0	30,5° 15,9	38,1° 19,8	521 „
1c	„	17,3° 8,94	22,3° 11,7	29,4° 15,2	37° 19,2	518 „
1d	„	17,6° 7,8	22° 9,8	28,8° 12,7	36,3° 16	442 „
4a	i. Tiegel langsam erkaltet	18° 4,0	21,8° 4,85	28,2° 6,36	35,8° 7,95	223 „
4b	„	18,2° 3,79	21,7° 4,55	27,8° 5,84	35° 7,21	208 „
4c	„	18,3° 4,0	21,5° 4,65	27,4° 5,96	40,5° 8,8	219 „
10a	an der Luft gekühlt	18° 6,2	25,6° 8,92	33,7° 11,6	38,8° 13,4	346 „
10b	„	17,7° 7,15	25° 10,2	32,9° 13,3	37,5° 15,2	405 „
10c	„	17,5° 7,21	24,4° 10,1	32° 13,2	36,6° 15,1	411 „
*27a	im Tiegel erkaltet	19,2° 6,0	24,7° 7,2	33,1° 10,2	37,5° 11,55	310 „
*27b	„	19° 6,4	24,2° 7,82	32,3° 10,9	36,4° 12,2	335 „
*83	im Tiegel abgekühlt	19,6° 4,9	25,3° 6,4	34° 8,45	41,2° 10,2	250 „
*83a	„	19,3° 5,05	24,8° 6,5	33° 8,7	39,7° 10,3	262 „
*83b	„	19,1° 5,38	24,2° 6,82	32,2° 9,05	38,4° 10,4	280 „
*83c	„	18,8° 5,0	23,7° 6,4	31,3° 8,36	37,2° 9,8	266 „
*83d	„	18,5° 5,06	23,3° 6,45	30,4° 8,4	36,3° 10,1	274 „

Tabelle 2b.

Tellur.

Nr.	Abkühlungsbedingungen	Thermokraft in 10^{-6} Volt	
		unmittelbar nach der Herstellung	nach Erwärmung auf 400°
86	im Tiegel erkaltet	275	178
86a	„	285	172
86b	„	268	165
86c	„	255	180
178a	an der Luft schnell erkaltet	530	168
178b	„	510	172
178c	„	452	164
178d	im Tiegel langsamer als 178a, b, c, gekühlt	408	168
178e	„	324	162
191a	im Tiegel langsam erkaltet	185	158
191b	„	204	170
191c	„	185	165
192a	„	170	158
192b	„	162	156
192c	schneller als 192a, b abgekühlt	226	168
198	in Wasser abgeschreckt	425	—
198a	„	423	—
307b	„	480	—
307c	„	431	—
307d	„	405	—
307e	„	443	—
307f	„	432	—
333a	im Tiegel erkaltet	200	—
333b	„	205	—
333c	„	196	—
333d	„	228	—
337a	„	260	—
337b	„	240	—
337c	„	272	—

Tabelle 2b (Fortsetzung).

Thermokraft in 10^{-6} Volt nach Erwärmung auf

Nr.	146°	196°	247°	298°	331°	345°	351°	354°
198	428	422	426	420	424	431	423	156
198a	420	417	422	429	425	421	419	162
307b	478	483	477	486	488	482	479	153
307c	430	438	432	435	434	436	432	158
307d	408	402	406	403	407	404	401	154
307e	438	441	442	439	445	448	442	162
307f	435	430	437	438	431	436	430	153
333a	—	—	—	—	203	206	201	152
333b	—	—	—	—	205	203	204	155
333c	—	—	—	—	198	194	193	160
333d	—	—	—	—	224	229	224	165
337a	—	—	—	—	262	267	263	158
337b	—	—	—	—	238	240	237	156
337c	—	—	—	—	270	268	267	162

Tabelle 2c.

Tellur.

Elektrisches Leitvermögen in absolutem el.-mag. Maß

für α-Tellur			für β-Tellur		
Nr.	$K_1 \times 10^7$	$K_2 \times 10^7$	Nr.	$K_1 \times 10^7$	$K_2 \times 10^7$
191a	1,35	0,13	1a	0,04	0,005
191b	1,7	0,32	1b	0,05	0,004
191c	1,4	0,19	1c	0,03	0,005
192a	1,7	0,34	178a	0,03	0,003
192b	2,1	0,38	178b	0,025	0,004
192c	1,8	0,35	178c	0,06	0,003
333c	2,1	0,36			

nach Erwärmung auf 354°		gleich nach Herstellung
307b	0,95 ←	0,07
307c	1,2 ←	0,09

in einem Thermostaten während 2 Stunden auf 325° erwärmte und sie dann auf Zimmertemperatur während 3 Stunden langsam erkalten ließ. Die Temperaturablesung geschah mit einem Quecksilberthermometer, dessen Gefäß sich zu sicherer Bestimmung in einem Messingklotz befand, der unmittelbar neben den Stäbchen lag. Hierauf wurde die Thermokraft der Elemente wieder bestimmt; es zeigte sich jedoch keine Änderung. Dann erwärmte ich die Elemente bis auf ca. 400° während 3 Stunden und ließ sie dann wieder allmählich auf Zimmertemperatur abkühlen. Jetzt trat eine Änderung in der Thermokraft ein, und zwar eine starke Erniedrigung bei den Elementen, die vorher einen hohen Effekt gegeben hatten, eine sehr schwache bei denen, deren Thermokraft unter 200 Mikrovolt lag. Spalte 4 Tab. 2b gibt die so erhaltenen Werte. Die Abweichungen, die diese untereinander aufweisen, sind wahrscheinlich dadurch bedingt, daß die Stäbchen vor der Erwärmung von dem Kupferdraht, mit dem sie verschmolzen waren, befreit und zur darauf folgenden Messung wieder neu mit Kupfer verschmolzen werden mußten. Diese Maßregel war notwendig, denn nach Hrn. Masumi Chikashige[1]) erniedrigt Kupfer den Schmelzpunkt von Tellur bis zur eutektischen Temperatur von 340°, und da diese Temperatur hier überschritten werden mußte, war die Entfernung der Kupferdrähte erforderlich. Nach der Erwärmung wurden die Stäbchen dann wieder möglichst vorsichtig nur durch Erwärmung der äußersten Enden mit Kupferdraht verschmolzen. Doch scheinen die Abweichungen in den Werten darauf hinzudeuten, daß nicht in allen Fällen die Verhütung zu hoher Erwärmung der mittleren Teile des Elements erreicht werden konnte.

Um nun genauer zu bestimmen, ob diese Änderung der Thermokraft durch das Überschreiten einer bestimmten Temperatur beim Erkalten bedingt wäre, erwärmte ich mehrere Elemente im Thermostaten auf verschieden hohe Temperaturen während 3 Stunden und ließ sie dann wieder während 3 Stunden langsam abkühlen. Die Fortsetzung von Tab. 2b p. 20 ergibt die nach jedesmaliger Erwärmung erhaltenen Werte. Dabei

1) M. Chikashige, Zeitschr. f. anorg. Chem. 54. 1907.

zeigt es sich, daß bis zu 351° keine Änderung der Thermokraft eintrat, wohl aber beim Überschreiten dieser Temperatur bei 354°. Die hierbei für die Thermokraft erhaltenen Werte stimmen mit den Resultaten, die nach Erwärmung auf 400° erhalten wurden, hinreichend überein. Da nun der Übergang einer Kristallart in eine andere durch eine diskontinuierliche Änderung ihrer physikalischen Eigenschaften gekennzeichnet ist, hier aber bei 354° eine derartige Diskontinuität auftritt, so muß man annehmen, daß Tellur in zwei Modifikationen vorkommt, und zwar ist nach diesen Messungen oberhalb 354° die β-Modifikation stabil, die sich mit sinkender Temperatur bei hinreichend geringer Abkühlungsgeschwindigkeit in Tellur α umwandelt. Ist die Abkühlungsgeschwindigkeit zu groß, um völlige Umwandlung zu ermöglichen, so wird auch bei niederen Temperaturen Tellur β neben Tellur α zu finden sein. Da durch schnelles Abschrecken Thermokräfte bis zu 600 Mikrovolt erreicht wurden, wird man schließen müssen, daß die β-Modifikation durch Werte, die höher als 500 Mikrovolt sind, charakterisiert ist, der α-Modifikation dagegen 160 Mikrovolt entsprechen; die dazwischen liegenden erhaltenen Werte erklären sich durch unvollständige Umwandlung. Auf thermischem Wege ist diese Umwandlung nicht nachweisbar, wie dies z. B. bei den Metallen der Eisengruppe in vielen Fällen auch nicht möglich ist.

Das elektrische Leitvermögen des Tellurs wurde eingehend von Matthiessen[1]) und Exner[2]) untersucht. Matthiessen fand, daß Tellurdrähte, die durch Pressung erzeugt waren, beim Erwärmen ein ganz unregelmäßiges Verhalten gegen den galvanischen Strom zeigten und daß der Widerstand bei Zimmertemperatur ein wesentlich höherer wurde, wenn man die Drähte vor der Messung auf etwa 200° erwärmt hatte, als wie er gleich nach der Herstellung ohne vorherige Erwärmung gewesen war.

Hrn. Exner gelang es nachzuweisen, daß das Leitvermögen des Tellurs bei Zimmertemperatur wesentlich von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängt, der man das zur

1) Matthiessen, Pogg. Ann. **115.** 1862.
2) Exner, Pogg. Ann. **158.** 1876.

Messung dienende Stück unterwirft, und zwar ergab sich die Leitfähigkeit um so geringer, je länger er den Stab von ca. 250° auf Zimmertemperatur abkühlen ließ. Den Grund für dieses höchst auffällige Verhalten erblickt Hr. Exner in der außerordentlich stark ausgeprägten kristallinischen Struktur des Tellurs. Die Leitfähigkeit einer Substanz wird um so geringer werden, je mehr sich ihre Kristallflächen und Spaltungsebenen gegeneinander verschieben, somit die intermolekularen Zwischenräume vergrößern können, und alle Umstände, welche eine derartige Lockerung des molekularen Gefüges herbeizuführen imstande sind, werden auch eine Erniedrigung des Leitvermögens bewirken. Eine derartige Ursache wird in erster Linie die Erwärmung auf hohe Temperatur und dann langsam erfolgende Abkühlung sein, wie es auch die Messungen von Hrn. Exner vollkommen bestätigen. Infolge dieses Einflusses der Vorgeschichte ist es nicht möglich, von einer spezifischen Leitfähigkeit des Tellurs bei Zimmertemperatur zu sprechen, man kann höchstens die in den extremsten Fällen erhaltenen Werte als ungefähren Anhalt benutzen.

Da die hergestellten Tellurstäbe häufig Einschlüsse und Zwischenräume im Inneren aufwiesen, konnte nur ein Teil von ihnen zur Leitfähigkeitsbestimmung verwendet werden. Die größte Leitfähigkeit zeigte sich bei der durch langsames Erkalten im Tiegel hergestellten α-Modifikation gleich nach der Herstellung. Erwärmte ich das Material auf etwa 250° und ließ es allmählich während 2 Stunden abkühlen, so ergab sich in Übereinstimmung mit Hrn. Exner die Leitfähigkeit, wieder bei Zimmertemperatur gemessen, bis um das Zehnfache niedriger als zuerst. Wiedererwärmung und dann schnell erfolgende Abkühlung führten wieder ein höheres Leitvermögen herbei. Für die durch schnelles Abkühlen gewonnene β-Modifikation ergaben sich qualitativ ganz dieselben Erscheinungen, auch hier sank durch Erwärmung und langsames Abkühlen die Leitfähigkeit bis unter den zwölften Teil des ursprünglichen Wertes. Quantitativ erwies sich jedoch die Leitfähigkeit der β-Modifikation um fast 100 mal niedriger als die entsprechende, sofort nach der Herstellung gemessene von α-Tellur, so daß man trotz ihrer Abhängigkeit von der Vorgeschichte hierin doch ein gewisses Charakteristikum für die beiden Arten er-

blicken kann. Die extremen Werte der Leitfähigkeit sind in absolutem elektromagnetischem Maß in Tab. 2c zusammengestellt. Die dort angeführten Elemente 307 b und c zeigen, wenigstens der Größenordnung nach, in genügender Übereinstimmung mit den anderen Werten die Änderung der Leitfähigkeit beim Überschreiten der Umwandlungstemperatur. Die der Leitfähigkeit K_1 für α-Tellur näher liegenden Werte beruhen darauf, daß die Stäbchen durch die in diesem Falle notwendige neue Verlötung mit den Kupferdrähten auf höhere Temperatur gebracht wurden und an der Luft langsam erkalteten. Hat man es mit einem Konglomerat beider Kristallarten zu tun, so wird man, wie bei den Thermokräften, so auch hier, je nach der Abkühlungsgeschwindigkeit verschiedene, zwischen den Extremen liegende Mittelwerte erhalten müssen. So ergaben sich für die Elemente 27a und 27b, deren Thermokraft 310 bzw. 335 Mikrovolt betrug,

$$K_1 = 0{,}34 \,.\, 10^{-7}, \quad K_2 = 0{,}06 \,.\, 10^{-7},$$
$$K_1 = 0{,}34 \,.\, 10^{-7}, \quad K_2 = 0{,}06 \,.\, 10^{-7}.$$

Herr Exner fand als extremste Werte für die beiden von ihm untersuchten Stäbe im Mittel:

$$K_1 = 0{,}17 \,.\, 10^{-7},$$
$$K_2 = 0{,}026 \,.\, 10^{-7}.$$

Da Hr. Exner gepulvertes Tellur in Glasröhren zusammenschmolz und an der Luft erstarren ließ, wird man annehmen müssen, daß die Umwandlung in α-Tellur nicht vollkommen gewesen ist, was dann auch in Einklang mit den von ihm gegebenen Werten für die Leitfähigkeit stehen würde.

Tellur–Antimon-Legierungen.

Das System Tellur–Antimon wurde von den Herren Fay und Ashley[1]) auf thermischem und mikroskopischem Wege untersucht. Die von ihnen gefundene Schmelzkurve ist in Taf. I, Fig. 1 eingetragen. Wie das Schmelzdiagramm zeigt, erniedrigt Zusatz von Antimon anfänglich den Schmelzpunkt des Tellurs bis zur eutektischen Kristallisation bei 421°. Dann steigt die Kurve

1) Fay u. Ashley, Am. Chem. Journ. 27. 1902.

bis zu einem Gehalt von 60 Proz. Tellur steil an, erreicht hier mit 629° einen Höhepunkt, fällt dann wieder ab und endigt bei der dem Schmelzpunkt reinen Antimons entsprechenden Temperatur. Das hier auftretende Maximum deutet auf die Existenz einer Verbindung hin, der die Formel Sb_2Te_3 mit 61,37 Proz. Tellur entsprechen würde. In der Tat zeigte eine Legierung dieser Zusammensetzung ein einheitliches Erstarren bei 629°, ihr Gefüge erschien unter dem Mikroskop völlig einheitlich, so daß das Vorliegen dieser Verbindung dadurch erwiesen ist. Bei der Aufnahme von Abkühlungskurven von Legierungen, deren Zusammensetzung zwischen reinem Tellur und der der Verbindung entsprechenden Konzentration lag, konnten die Herren eutektische Haltepunkte beobachten, nicht aber bei den Legierungen im Intervall von 0—61,37 Proz. Tellur. Sie vermuteten daher, daß sich zwischen Antimon und der Verbindung beim Zusammenschmelzen eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen bildet, und diese Ansicht fand auch durch die mikroskopische Untersuchung ihre Bestätigung. Demnach ergibt sich aus der thermischen Analyse des Systems Tellur–Antimon, daß sich in ihm die Verbindung Sb_2Te_3 bildet; diese Verbindung zeigt mit reinem Tellur keine nachweisbare Mischbarkeit in festem Zustande, wohl aber bildet sie mit Antimon eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen.

Um die thermoelektrischen Eigenschaften und die elektrische Leitfähigkeit dieser Legierungsreihe zu untersuchen, stellte ich ca. 80 Stäbchen in der angegebenen Weise her. Die hierbei erhaltenen Werte der Thermokräfte sind in Tab. 3 zusammengestellt. Die Übereinstimmung in den aus verschiedenen Schmelzen erhaltenen Resultaten kann als genügend betrachtet werden, der Grund für die Abweichungen ist wohl in der verschiedenen Kristallanordnung zu suchen, die sich beim Erstarren in den einzelnen Elementen bildete. Die Werte der Thermokraft sind in Taf. I, Fig. 3 in Abhängigkeit von der Konzentration eingetragen und miteinander durch einen kontinuierlichen Kurvenzug verbunden. Die Kurve fällt zunächst bis zu 95 Proz. Tellur steil ab, zeigt von 95 bis zu 75 Proz. einen weniger steilen Verlauf, biegt dann allmählich um und erreicht bei 61,4 Proz. mit 80 Mikrovolt einen Höchstwert. Von hier zeigt die Kurve mit steigendem Antimon-

Tabelle 3.

Tellur–Antimon.

Nr.	Zusammensetzung	Thermokräfte in 10^{-6} Volt für verschiedene Temp.-Differenzen				für 1° Temp.-Diff.	Elektr. Leitvermögen $K \times 10^7$
	Te Sb						
79 a	98% 2%	$T = 19{,}7°$ $E = 2760$	$T = 26{,}2°$ $E = 3640$	$T = 32{,}5°$ $E = 4590$	$T = 41°$ $E = 5710$	$E = 140$	1,5
79 b	„ „	19,4° 2680	25,8° 3520	31,9° 4450	39,7° 5440	138	1,55
80 a	95% 5%	19,1° 1970	25,2° 2640	31° 3250	38,3° 3340	104	4,6
80 b	„ „	18,9° 2420	24,3° 2640	30,1° 3200	37° 3940	108	5,1
146	„ „	20,2° 2600	26° 2680	32,8° 3320	42° 4300	102	4,8
354	„ „	18,6° 1970	24,5° 2610	29,7° 3130	37,4° 3960	106	—
354 a	„ „	18,4° 1930	23,8° 2500	28,6° 2970	36° 3760	105	—
81 a	90% 10%	19,2° 1800	24,4° 2360	29,5° 2800	38,7° 3630	95	5,4
81 b	„ „	19° 1770	23,8° 2240	28,2° 2510	37,4° 3480	93	5,3
147 a	„ „	17,8° 1650	22° 2050	28,7° 2700	36,8° 3460	93	5,7
147 b	„ „	17,6° 1600	22° 2000	28,3° 2620	36,1° 3270	91	5,5
82 a	87% 13%	18,8° 1660	24,7° 2130	29,2° 2600	38,4° 3420	88	5,8
82 b	„ „	18,7° 1590	24,5° 2050	28,6° 2480	37,6° 3210	85	—
83	85% 15%	18,8° 1520	24,2° 1960	28° 2260	36,7° 2950	81	6,5
149 a	„ „	18,6° 15,6	24° 1990	27,4 2320	39,5° 3300	84	7,5

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Nr.	Zusammensetzung		Thermokräfte in 10^{-6} Volt für verschiedene Temp.-Differenzen				für 1° Temp.-Diff.	Elektr. Leitvermögen $K \times 10^7$
	Te	Sb						
149 b	85%	15%	$T = 18{,}7°$ $E = 1500$	$T = 23{,}7°$ $E = 1890$	$T = 26{,}8°$ $E = 2150$	$T = 38{,}2°$ $E = 3080$	$E = 80$	—
150 a	80%	20%	18,5° 1330	23,6° 1750	26,2° 1870	37,5° 2720	72	8,4
150 b	„	„	18,4° 1400	23,4° 1790	25,8° 1950	36,4° 2780	76	—
262 a	„	„	20,3° 1500	26,5° 1980	33° 2420	41,5° 3070	74	9,2
262 b	„	„	20,1° 1430	26,1° 1830	31,7° 2370	39,5° 2770	71	8,7
84 a	75%	25%	18,6° 1190	24° 1560	27,2° 1720	35,3° 1200	64	14
*263	„	„	19,6° 1230	23,8° 1470	26,4° 1590	34,6° 2100	61	17
*263 a	„	„	19,5° 1210	23,7° 1460	25,9° 1620	33,7° 2070	62	15
*263 b	„	„	19° 1200	24,4° 1530	28,7° 1800	34,5° 2190	63	—
151	„	„	18,6° 1200	23,3° 1490	25,4° 1660	35,6° 2340	65	16
193 a	„	„	21,2° 1330	26° 1650	32,8° 2050	41° 2590	63	—
194 a	70%	30%	21,1° 1290	25,6° 1560	32,2° 1970	39,7° 2410	61	18
194 b	„	„	20,8° 1250	25,2° 1530	31,3° 1880	38,5° 2260	60	20
*264	„	„	19,2° 1200	24,2° 1480	28,1° 1740	33,4° 2080	62	21
348 a	„	„	19,8° 1230	24,6° 1540	31,2° 1940	39,8° 2480	62	—

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Nr.	Zusammensetzung	Thermokräfte in 10^{-6} Volt für verschiedene Temp.-Differenzen				für 1° Temp.-Diff.	Elektr. Leitvermögen $K \times 10^7$
348 b	Te 70% Sb 30%	$T = 19{,}6°$ $E = 1190$	$T = 24{,}5°$ $E = 1500$	$T = 30{,}4°$ $E = 1860$	$T = 38{,}2°$ $E = 23{,}3$	$E = 61$	19
158	65% 35%	20,7° 1270	25,3° 1530	31,6° 1940	39,5° 2410	61	28
*188	„ „	22,4° 1410	26,7° 1690	33,6° 2110	42,8° 2690	63	28
*188 a	„ „	22,2° 1380	26,1° 1630	32,5° 2010	40,7° 2530	62	30
195	„ „	20,4° 1240	24,7° 1530	30,5° 1840	37,2° 2280	61	—
195 b	„ „	20,5° 1320	24,4° 1540	29,3° 1880	36° 2320	64	29
275 a	„ „	22,3° 1420	26,7° 1730	32,4° 2070	40,5° 2670	64	31
349	„ „	19,5° 1180	24,3° 1490	29° 1760	36,8° 2260	61	—
289	63% 37%	21,8° 1410	25,2° 1650	31,6° 2060	40,7° 2620	65	40
289 a	„ „	21,8° 1440	24,7° 1580	30,4° 1980	39,2° 2580	66	41
*266 a	62% 38%	18,8° 1380	23,9° 1730	32,4° 2380	38,7° 2850	73	41
*266 b	„ „	19° 1320	23,6° 1660	31,3° 2210	37,2° 2590	70	—
281	„ „	20,3° 1380	24,5° 1710	29,7° 2150	36,3° 2490	69	41
281 a	„ „	20,2° 1470	24,2° 1730	28,8° 2180	35° 2520	72	41
159 b	61,37% 38,63%	22,3° 1800	26,7° 2140	33,5° 2730	41,2° 3320	81	49

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Nr.	Zusammensetzung	Thermokräfte in 10^{-6} Volt für verschiedene Temp.-Differenzen				für 1° Temp.-Diff.	Elektr. Leitvermögen $K \times 10^7$
	Te % Sb %	$T=22{,}1°$ $E=1840$	$T=25{,}6°$ $E=2130$	$T=32{,}2°$ $E=2680$	$T=39{,}7°$ $E=3310$	$E=83$	47
159 c	61,37 38,63						
336	„ „	21,3° 1690	24,8° 1990	30,6° 2440	37,5° 3020	80	—
350 a	„ „	19,6° 1580	24,2° 1980	28° 2250	35,4° 2880	81	48
350 b	„ „	19,3° 1620	23,7° 2000	27,2° 2270	34,1° 2870	84	—
*189 a	61% 39%	22° 1130	25,4° 1270	31,2° 1580	38,8° 1980	51	40
*189 b	„ „	21,7° 1370	24,9° 1580	30° 1930	37,3° 2320	63	42
*189 c	„ „	21,5° 870	24,6° 1000	28,7° 1140	36° 1460	40	—
276	„ „	22° 1230	25,9° 1470	31,2° 1730	38,6° 2190	56	39
290	„ „	21,3° 1230	24,4° 1430	29° 1680	37,6° 2150	58	40
290 a	„ „	21,1° 880	24° 1020	27,7° 1140	36,2° 1550	42	38
87	60% 40%	18,7° 675	23,4° 850	28,2° 1030	35° 1240	36	37
160 a	„ „	21,8° 745	25,2° 840	31° 1070	38,2° 1300	34	38
160 b	„ „	21,5° 680	24,7° 780	29,6° 960	36,6° 1180	32	37
*190 a	„ „	21,4° 740	24,2° 870	27,5° 950	34,5° 1220	35	—
*190 b	„ „	21,3° 690	24° 800	26,3° 860	33,7° 1120	33	38

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Nr.	Zusammensetzung	Thermokräfte in 10^{-6} Volt für verschiedene Temp.-Differenzen				für 1° Temp.-Diff.	Elektr. Leitvermögen $K \times 10^7$
	Te Sb	$T=18{,}4°$ $E=630$	$T=23{,}2°$ $E=780$	$T=30°$ $E=1030$	$T=35{,}8°$ $E=1200$		
*267	60% 40%					$E=34$	38
88	55% 45%	18,3° 238	23° 292	27,4° 362	33,6° 430	13	35
156	„ „	20,8° 298	25,7° 346	31,7° 455	38,9° 566	14	36
89	50% 50%	18,1° 180	25,8° 256	32,3° 326	39,4° 392	10	34
180	„ „	19,7° 174	26,2° 228	33,4° 304	42,8° 372	9	35
180 a	„ „	19,6° 171	25,6° 234	32,5° 296	40,3° 368	9	—
90	45% 55%	17,6° 143	25,2° 198	31° 252	37,8° 306	8	33
91	40% 60%	17,4° 88	24,7° 128	29,6° 147	36,2° 184	5	30
91 a	„ „	17,2° 71	24,3° 98	28,4° 119	35,5° 144	4	28
92 a	35% 65%	17° 51	23,8° 69	27,3° 84	34,2° 102	3	25
93	30% 70%	22,4° 51	26,3° 63	33,7 76	42,4° 98	2,3	—
94	25% 75%	22,1° 36	25,6° 45	32,5° 54	40,3° 64	1,6	21
95 a	20% 80%	21,8° 21	25° 24,8	31,4° 30	38,9° 38,2	1	19
96	15% 83%	21,3° 73	24,6° 85	30,2° 107	37,4° 129	3,5	18
97	10% 90%	21,2° 136	24,1° 158	29,4° 188	36° 236	6,5	23
98	5% 95%	20,8° 214	23,6° 244	28,2° 284	34,7° 362	10	39

gehalt einen sehr steilen Abfall, verläuft von 50 Proz. Tellur an weniger gekrümmt und steigt dann wieder allmählich zu dem reinen Antimon entsprechenden Wert der Thermokraft an. Es ist bemerkenswert, mit welcher Deutlichkeit die Existenz der Verbindung zum Ausdruck kommt; schon eine geringe Änderung der Konzentration bedingt eine starke Erniedrigung der Thermokraft.

Die für die elektrische Leitfähigkeit erhaltenen Werte sind in absolutem elektromagnetischem Maß in der letzten Spalte der Tab. 3 zusammengestellt und in Taf. I, Fig. 2 in Abhängigkeit von der Konzentration eingetragen. Für Tellur wurde der der α-Modifikation entsprechende Wert von $1{,}7 \cdot 10^{-7}$ abs. el.-mag. Einheiten benutzt, da die Tellur–Antimonstäbchen unter denselben Abkühlungsbedingungen hergestellt wurden, unter denen sich diese bei Zimmertemperatur stabile Kristallart bildet. Wie die Leitfähigkeitskurve zeigt, steigt das Leitvermögen dieser Legierungsreihe mit wachsendem Antimongehalt zuerst allmählich, dann schneller bis zu der der Verbindung Sb_2Te_3 entsprechenden Konzentration, sinkt dann wieder bis zu ihrem niedrigsten Wert bei 15 Proz. Tellur und erreicht schließlich mit steilem Anstieg den Wert der Leitfähigkeit des reinen Antimons, der zu $230 \cdot 10^{-7}$ abs. el.-mag. Einheiten ermittelt wurde. Es kommt also auch hier entsprechend der Guertlerschen Theorie die Verbindung recht deutlich zum Ausdruck.

Ein Teil der Legierungen wurde dann während 3 Stunden auf 420° im Thermostaten erwärmt, während weiterer 3 Stunden auf Zimmertemperatur allmählich abgekühlt und die Thermokraft wieder gemessen. Es zeigte sich dabei keine Änderung, die außerhalb der Versuchsfehlergrenzen lag, so daß man hieraus schließen darf, daß sich in den einzelnen Legierungen der bei Zimmertemperatur stabile Zustand wirklich eingestellt hatte.

Mehrere Legierungen mit geringem Antimongehalt bis zu 10 Proz. wurden bis in die Nähe des Schmelzpunktes erwärmt und in Wasser abgeschreckt. Da sich hierbei keine Erhöhung der Thermokraft ergab, scheint keine dem reinen Tellur entsprechende Umwandlung in dem System Tellur–Antimon aufzutreten.

Es zeigt sich also, daß zwischen Thermokraft und Konstitution des Systems Tellur–Antimon ein unverkennbarer innerer Zusammenhang besteht, und zwar möchte ich diese Beziehung nicht nur in dem scharfen Hervortreten der Verbindung auf der Thermokraftkurve erblicken, sondern die Analogie auch noch auf das Auftreten der Mischkristalle zwischen der Verbindung und reinem Antimon ausdehnen; denn durch die thermische und mikroskopische Untersuchung, sowie durch den Verlauf der Leitfähigkeitskurve in diesem Teil ist die Mischkristallbildung sichergestellt, und es dürfte somit wohl der Schluß berechtigt erscheinen, daß die starke Erniedrigung der Thermokraft durch einen geringen Mehrgehalt an Antimon, als der Konzentration der Verbindung entspricht, ebenfalls durch die Isomorphie beider Komponenten bedingt wird. Daß sich Mischkristallbildung in thermoelektrischer Hinsicht durch eine Kurve charakterisiert, wie sie hier zwischen Antimon und der Verbindung Sb_2Te_3 verläuft, wird jedenfalls sehr wahrscheinlich durch einen Vergleich der Thermokräfte, die die Herren Feussner und Lindeck für Kupfer–Nickel, Hr. Reichardt für Kupfer–Kobalt erhalten haben, mit den Ergebnissen der thermischen und mikroskopischen Untersuchung, worüber noch später berichtet wird.

Tellur–Zinnlegierungen.

Über das System Tellur–Zinn liegt ein von Hrn. Fay[1]) ausgearbeitetes Schmelzdiagramm vor, das in Taf. II, Fig. 1 wiedergegeben ist. Mit zunehmendem Zinngehalt sinkt der Schmelzpunkt der Tellur–Zinnlegierungen zunächst bis zur eutektischen Kristallisation, die bei 85 Proz. Tellur bei 399° erfolgt und steigt dann bis zu 769° an. Von hier verläuft die Schmelzkurve zunächst in einem Intervall von 10 Proz. parallel zur Abszissenachse, um dann verhältnismäßig steil bis zum Schmelzpunkt des reinen Zinn abzufallen. Hr. Fay beobachtete sowohl im ersten Teile wie im letzten das Auftreten eutektischer Haltepunkte auf den Abkühlungskurven der einzelnen Legierungen, und zwar bei 399° bzw. 232°. Er konnte jedoch das Auftreten des eutektischen Punktes auf der zinn-

1) Fay, Journ. Am. Chem. Soc. **29.** 1906.

reichen Seite nicht nachweisen, dieser scheint hier mit dem Schmelzpunkt des reinen Zinns praktisch zusammenzufallen. Das Auftreten dieser beiden eutektischen Horizontalen, sowie das Maximum der Schmelzkurve bei 779° läßt auf die Existenz einer Verbindung schließen, und in der Tat beobachtete Hr. Fay, daß eine Legierung, deren Zusammensetzung der Formel Te–Sn entsprach, wie ein reiner Körper bei 779° erstarrte und bei der mikroskopischen Untersuchung völlig homogen erschien, während alle anderen Reguli deutlich zwei Bestandteile erkennen ließen. Es geht somit aus der thermischen Analyse hervor, daß im System Tellur–Zinn die Verbindung Te–Sn auftritt, die mit Zinn und Tellur im festen Zustande keine nachweisbare Mischbarkeit besitzt.

Die zur Untersuchung der Thermokräfte und der elektrischen Leitfähigkeit dienenden Stäbchen dieses Systems wurden in derselben Weise wie die Tellur–Antimonlegierungen hergestellt. Die Resultate sind in Tab. 4 angegeben und in Taf. II, Fig. 2 und 3 in Abhängigkeit von der Konzentration zu entsprechenden Kurven aufgetragen.

Die Kurve der Thermokräfte dieses Systems zeigt bis zu 55 Proz. Tellur einen stetigen, annähernd linearen Verlauf, steigt dann bis zu 51,72 Proz. etwas an, fällt dann verhältnismäßig rasch bis zu 50 Proz. und verläuft dann wieder bis zu dem reinem Zinn entsprechenden Werte in fast gerader Linie. Die Verbindung kommt also auch hier wieder deutlich zum Ausdruck.

Die Leitfähigkeit der Tellur–Zinnlegierungen nimmt mit wachsendem Zinngehalt zuerst langsamer, dann schneller in ziemlich gleichmäßiger Weise zu. Die Verbindung Te–Sn, der $98 . 10^{-7}$ abs. el.-mag. Einheiten entsprechen, prägt sich auf der Kurve sehr wenig aus, der Verlauf der Kurve ist bis zu dem reinem Zinn entsprechenden Wert von 830 Einheiten annähernd linear.

Wie im System Tellur–Antimon, so zerfällt auch hier durch das Auftreten der Verbindung die Kurve der Thermokräfte in zwei Teile, TeSn–Tellur einerseits, TeSn–Zinn andererseits. Da beide Zweige zum größten Teil angenähert geradlinig verlaufen, sich aus dem Schmelzdiagramm ergibt, daß keine merkliche Mischbarkeit in festem Zustande besteht und

Tabelle 4.

Tellur-Zinn.

Nr.	Zusammensetzung	Thermokräfte in 10^{-6} Volt für verschiedene Temp.-Differenzen				für 1° Temp.-Diff.	Elektr. Leitvermögen $K \times 10^7$
164	Te 90% Sn 10%	$T = 18{,}2°$ $E = 2040$	$T = 24{,}5°$ $E = 2790$	$T = 28{,}7°$ $E = 3360$	$T = 35{,}4°$ $E = 4100$	$E = 110$	3,6
165	85% 15%	18° 1490	24,1° 2020	27,8° 2360	34,2° 2930	84	4,1
166	80% 20%	17,7° 1250	23,8° 1720	27,3° 1970	33,6° 2380	71	6,7
167	70% 30%	22,5° 940	26,6° 1160	32,5° 1420	40,7° 1740	43	31
167a	„ „	22,2° 910	26° 1090	31,3° 1320	39° 1590	41	32,5
268	„ „	20,7° 890	26,8° 1160	32° 1380	38,4° 1640	43	—
268a	„ „	20,4° 850	25,6° 1090	30,5° 1270	37° 1580	42	30
269	65% 35%	20° 700	24,8° 880	29° 1020	35,4° 1230	35	42
269a	„ „	20° 670	24,3° 790	28,2° 940	34,1° 1140	33	41
168	60% 40%	21,8° 640	23,7° 680	30° 880	37,6° 1110	29	50
168a	„ „	21,5° 580	23,4° 620	28,6° 770	36,2° 980	27	49
270	„ „	21,2° 600	23° 640	27,8° 790	35,3° 980	28	48
169	55% 45%	21,4° 490	23,1° 540	27,7° 630	34,6° 780	23	71

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Nr.	Zusammensetzung	Thermokräfte in 10^{-6} Volt für verschiedene Temp.-Differenzen				für 1° Temp.-Diff.	Elektr. Leitvermögen $K \times 10^7$
	Te Sn	$T=21°$	$T=22{,}8°$	$T=26{,}9°$	$T=33{,}2°$		
169a	55% 45%	$E=440$	$E=490$	$E=560$	$E=710$	$E=21$	68
271	„ „	20,8°	22,5°	27°	33,8°	23	69
		480	530	610	790		
*191	52% 48%	22,7°	26,4°	32,5°	39,2°	23	—
		530	600	760	890		
*191a	„ „	22,3°	25,7°	31,2°	37,6°	24	92
		540	610	760	910		
238	„ „	19,4°	24,2°	29,7°	37°	23	93
		450	550	690	850		
184	51,72% 48,28%	18,4°	25,3°	31,6°	38,8°	27	97
		500	680	860	1070		
184a	„ „	17,5°	24°	30,2°	37,3°	26	98
		450	630	790	980		
282a	„ „	20,6°	24,8°	31,4°	39,2°	26	97
		530	640	820	1040		
*196	51% 49%	21,5°	23,7°	27,3°	42°	15	—
		316	352	405	645		
*196a	„ „	21,2°	23,4°	26,5°	40,2°	16	99
		332	372	428	660		
171	50% 50%	19,8°	26,5°	29,7°	38,8°	5,8	104
		114	154	170	226		
171a	„ „	19,6°	25,7°	28,8°	37,4°	6,2	102
		122	158	179	232		
*192	„ „	22°	25,2°	28,3°	36,5°	6	—
		131	150	171	217		
*192a	„ „	21,7°	24,6°	27,4°	35°	6,4	103
		139	156	174	225		
273	„ „	20,4°	25,8°	31,5°	39,2°	6,5	102
		132	167	206	254		

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Nr.	Zusammensetzung	Thermokräfte in 10^{-6} Volt für verschiedene Temp.-Differenzen				für 1° Temp.-Diff.	Elektr. Leitvermögen $K \times 10^7$
273a	Te 50% Sn 50%	$T=20{,}2°$ $E=127$	$T=25{,}3°$ $E=160$	$T=30{,}2°$ $E=191$	$T=37{,}7°$ $E=236$	$E=6{,}3$	104
172	45% 55%	19,5° 32,5	25,2° 43	28° 48,5	36,2° 63	1,7	126
172a	„ „	19,3° 28,4	24,7° 37	27,5° 42	35,4° 54	1,5	124
173	40% 60%	19,1° 14,5	24,4° 20	27° 22	34,8° 28	0,8	146
173a	„ „	18,8° 12	24° 14,5	26,6° 16	33,9° 21	0,6	147
174	30% 70%	18,7° −4	23,8° −5	32,4° −7	41,3° −9	−0,2	206
175	20% 80%	18,5° −15	23,4° −19	31° −25	39,7° −32	−0,8	308
176	15% 85%	21,2° −26	26,4° −32	29,8° −36,5	38,3° −46	−1,2	518
176a	„ „	21° −31	25,8° −39	29,2° −44	37,3° −56,5	−1,5	520
177	10% 90%	20,8° −33	25,4° −40,5	28,5° −46	36,2° −58	−1,6	654
177a	„ „	20,7° −29	24,9° −35	28,1° −39,5	35° −50	−1,4	657
178	5% 95%	20,5° −27	24,6° −33	27,4° −36	33,8° −44	−1,3	760
178a	„ „	20,3° −31	24,2° −37	26,7° −39,5	33° −51	−1,5	764
179	Sn	20,4° −45	23,8° −57,5	26,2° −59	31,8° −71,5	−2,2	832
179a	Sn	20,2° −47	23,6° −54	30,4° 70,5	38,5° 88	−2,3	835

der Verlauf der Leitfähigkeitskurve dies ebenfalls schließen läßt, so wird man den Grund für diesen ungefähr linearen Verlauf beider Zweige der Thermokraftkurven wohl ebenfalls in dem Fehlen von Mischkristallen erblicken können.

Zur Kontrolle wurden mehrere Elemente im Thermostaten auf 420° während 4 Stunden erwärmt, allmählich auf Zimmertemperatur abgekühlt und ihre Thermokraft wieder bestimmt; es zeigte sich hierbei keine wesentliche Änderung gegen die zuerst erhaltenen Werte, so daß sich bei der Herstellung der Stäbchen der stabile Zustand wirklich eingestellt hatte.

Tellur–Wismutlegierungen.

Die Konstitution des Systems Tellur–Wismut wurde von Hrn. Mönkemeyer[1]) nach der Tammannschen Methode untersucht. Die Schmelzkurve ist in Taf. III, Fig. 1 wiedergegeben; aus ihr geht hervor, daß der Schmelzpunkt der tellurreichen Legierungen mit steigendem Wismutgehalt zunächst ständig sinkt, sich bei 86,1 Proz. Tellur ein Eutektikum bildet; dann steigt die Kurve allmählich an, erreicht mit 573° einen Höchstwert und fällt dann allmählich gegen reines Wismut hin ab. Auch auf der wismutreichen Seite zeigte sich das Auftreten eutektischer Haltepunkte auf den Abkühlungskurven, nur bei den Konzentrationen 53,2 Proz. und 42,79 Proz. Tellur konnte Hr. Mönkemeyer die Bildung des Eutektikums nicht mehr nachweisen. Das Auftreten des Maximums auf der Schmelzkurve, sowie die Existenz der beiden eutektischen Horizontalen wies auf das Vorhandensein einer Verbindung hin, und zwar ermittelte Hr. Mönkemeyer in der üblichen Weise die Bildung der Verbindung Bi_2Te_3 bei 47,86 Proz. Tellur.

In thermoelektrischer Hinsicht ist Tellur-Wismut das merkwürdigste bisher bekannte System. Die für die verschiedenen Konzentrationen erhaltenen Werte der Thermokraft sind in Tab. 5 zusammengestellt und in Taf. III, Fig. 3 zu einem kontinuierlichen Kurvenzug vereinigt worden. Die Thermokräfte wurden wie stets gegen elektrolytisch reines Kupfer bestimmt,

---

1) Mönkemeyer, Zeitschr. f. anorg. Chem. **46**. 1905.

im Diagramm ist diese Bezugnahme durch die horizontale gestrichelte Linie angedeutet. Es zeigt sich, daß die Thermokraft des Tellurs durch Zusatz von Wismut zunächst ständig in erheblichem Maße erniedrigt wird. Bei 82 Proz. Tellur erreicht die Kurve die „neutrale“ Kupferlinie und zeigt von hier ab bis zu 58 Proz. Tellur immer stärker negativ werdende Werte. Die Thermokraft bei 58 Proz. Tellur erreicht — 100 Mikrovolt, fast das Doppelte von reinem Wismut, dann biegt die Kurve um, nähert sich wieder der Kupferlinie, durchschneidet diese bei ca. 50 Proz. und erreicht in außerordentlich steilem Anstieg bei der Konzentration der Verbindung Bi_2Te_3 den Wert von + 140 Mikrovolt. Schon beim Übergang zu 47 Proz. Tellur ist die Thermokraft auf + 62 Mikrovolt gesunken, 40 Proz. entsprechen wieder negative Werte. Von hier ab steigt die Kurve wieder allmählich bis zu 5 Proz. Tellur an und endigt dann bei dem reinem Wismut entsprechenden Wert.

Die Werte der elektrischen Leitfähigkeit dieses Systems sind in der letzten Spalte der Tab. 5 zusammengestellt und in Taf. III, Fig. 2 in Abhängigkeit von der Konzentration aufgetragen. Die Leitfähigkeit steigt zunächst bis zu 60 Proz. Tellur, nimmt dann jedoch wieder ab, erreicht bei der der Verbindung Bi_2Te_3 entsprechenden Konzentration einen minimalen Wert und wächst dann wieder mit zunehmendem Wismutgehalt, um mit einer schwachen Biegung bei 5 Proz. das Leitvermögen des reinen Wismuts zu erreichen, das sich zu $81 . 10^{-7}$ abs. el.-mag. Einheiten ergab.

Auf der Kurve der Thermokräfte prägt sich auch hier die Verbindung Bi_2Te_3 sehr deutlich aus, doch zeigen die Thermokräfte der verschiedentlich hergestellten Stäbchen dieser Konzentration untereinander verhältnismäßig starke Abweichungen. Dies kann seinen Grund in unvermeidlichen geringen Konzentrationsschwankungen der einzelnen Legierungen haben, dann aber andererseits auch in der Konstitution der Verbindung selbst begründet sein. Denn, da Hr. Mönkemeyer bei der Ausarbeitung des Schmelzdiagramms in der Nähe der Konzentration der Verbindung keine eutektischen Haltepunkte mehr nachweisen konnte, wird man hieraus schließen dürfen, daß in diesem System die Verbindung Bi_2Te_3 eine gewisse Löslichkeit für ihre Komponenten auch im festen Zustande besitzt. Nun

Tabelle 5.

Tellur-Wismut.

Nr.	Zusammensetzung		Thermokräfte in 10^{-6} Volt für verschiedene Temp.-Differenzen				für 1° Temp.-Diff.	Elektr. Leitvermögen $K \times 10^7$
	Te	Bi	$T=18{,}4°$	$T=22{,}6°$	$T=29{,}3°$	$T=36{,}5°$		
351	98%	2%	$E=2380$	$E=2960$	$E=3770$	$E=4740$	$E=129$	3
351 a	„	„	18,2° 2260	22,3° 2800	28,7° 3580	35,4° 4430	125	3,3
4 a	95%	5%	19,5° 1360	25,8° 1820	32,4° 2260	39,6° 2800	70	3,5
4 b	„	„	19,3° 1380	25,4° 1830	31,2° 2260	38,3° 2780	72	3,6
105 a	„	„	20,6° 1390	26,2° 1780	31,8° 2170	39° 2660	68	—
105 b	„	„	20,5° 1410	25,8° 1780	31° 2140	37,8° 3620	69	3,5
141	„	„	18,8° 1330	23,7° 1680	28,2° 2010	34,5° 2460	71	3,4
352	„	„	18,3° 1330	22° 1610	27,8° 2040	34,2° 2500	73	3,6
352 a	„	„	18,2° 1350	21,8° 1630	27° 2030	33,6° 2520	75	3,7
5	90%	10%	19,5° 1140	25° 1470	30,4° 1810	37,2° 2210	59	4,2
142	„	„	18,6° 1040	23,40° 1310	27,6° 1550	33,2° 1880	56	3,8
*181	„	„	20° 1150	24,3° 1420	27,8° 1600	34,5° 2020	58	4
338	„	„	21,8° 1250	26° 1510	31,5° 1850	38,4° 2230	58	3,9
338 a	„	„	21,6° 1320	25,5° 1560	30,7° 1870	37,3° 2360	61	4,1
6 a	86,1	13,9	19,4° 650	24,6° 810	29° 970	36,2° 1180	33	—
6	85%	15%	19,2° 415	24,4° 540	28,3° 630	35,4° 780	22	5

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Nr.	Zusammensetzung	Thermokräfte in 10^{-6} Volt für verschiedene Temp.-Differenzen				für 1° Temp.-Diff.	Elektr. Leitvermögen $K \times 10^7$
106	Te 85% Bi 15%	$T = 20{,}3°$ $E = 405$	$T = 25{,}5°$ $E = 520$	$T = 30{,}2°$ $E = 610$	$T = 36{,}7°$ $E = 730$	$E = 20$	5,2
106 a	„ „	20,1° 364	25,2° 450	29,3° 530	35,8° 660	18	4,9
143	„ „	18,4° 362	23,1° 470	26,8° 530	32° 650	20	4,8
7	80% 20%	19° −205	24,2° −264	27,5° −306	34,6° −382	−11	5,8
144	„ „	18,3° −162	22,8° −204	26,2° −238	31,3° −282	− 9	6,1
339	„ „	21,4° −198	25,2° −238	29,5° −280	36° −346	− 9,5	6
101	75% 25%	22,1° −790	25,8° −930	30,2° −1090	38,6° −1410	−36	6,5
107	„ „	19,8° −750	24,9° −950	28,7° −1080	35° −1340	−38	—
145	„ „	18,4° −670	25,7° −950	30,4° −1140	37,5° −1390	−37	7
8	70% 30%	18,8° 1060	24° −1340	27,1° −1530	33,8° −1870	−56	7,5
146	„ „	18,2° −950	25,4° −1340	29,5° −1580	36,4° −1870	−53	8
340	„ „	21,2° −1110	24,8° −1290	29° −1520	35,2° −1840	−52	7,8
340 a	„ „	21° −1150	24,5° −1340	28,3° −1570	34,4° −1880	−55	8
340 b	„ „	20,7° −1120	24,2° −1310	27,8° −1490	33,5° −1840	−54	—
147	65% 35%	18,3° −1420	25,1° −1970	28,7° −2220	35,4° −2780	−78	9
*182	„ „	19,8° −1570	24° −1890	27,4° −2170	33,6° −2650	−79	10

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Nr.	Zusammensetzung	Thermokräfte in 10^{-6} Volt für verschiedene Temp.-Differenzen				für 1° Temp.-Diff.	Elektr. Leitvermögen $K \times 10^7$
	Te Bi	$T=19{,}7°$	$T=23{,}8°$	$T=27°$	$T=32{,}8°$		
*182 a	65% 35%	$E=-1480$	$E=-1800$	$E=-2020$	$E=-2470$	$E=-75$	9,5
9	60% 40%	18,6° −1660	23,6° −2120	29,3° −2650	38,7° −3520	− 90	14
148 a	„ „	18,2° −1620	24,8° −2210	28,3° −2500	34,5° −3080	− 89	13
148 b	„ „	18,3° −1680	24,5° −2270	27,6° −2540	33,4° −3070	− 92	13,5
341	„ „	20,6° −1820	23,8° −2090	27,5° −2430	32,6° −2880	− 88	13
341 a	„ „	20,5° −1830	23,6° −2100	27° −2420	31,8° −2820	− 89	13,5
341 b	„ „	20,3° −1880	23,2° −2170	26,5° −2460	31° −2890	− 93	—
326	58% 42%	18,5° −1810	26,2° −2580	31,5° −3090	34,7° −3420	− 98	12
326 a	„ „	18,4° −1830	25,8° −2600	30,6° −3040	34° −3400	−100	11,5
118	55% 45%	19,6° −1750	24,6° −2180	30,5° −2730	37,4° −3320	− 89	—
342	51% 49%	20° −720	25,7° −930	30,2° −1080	39,2° −1440	− 36	9
10	50% 50%	18,4° +980	23,3° −1260	28,5° +1540	37,8° +2060	+ 54	9,2
161	„ „	20,5° 1030	24,7° 1200	29,4° 1490	38,2° 1900	50	8,5
108	48% 52%	19,6° 1880	24,5° 2360	28,2° 2700	34° 3290	96	7,2
327	„ „	18,3° 1650	25,5° 2320	29,4° 2630	33,2° 2710	90	8,3
327 a	„ „	18,1° 1690	25,2° 2380	28,6° 2690	32,2° 3040	94	7,5

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Nr.	Zusammensetzung	Thermokräfte in 10^{-6} Volt für verschiedene Temp.-Differenzen				für 1° Temp.-Diff.	Elektr. Leitvermögen $K \times 10^7$	
11	Te% Bi% 47,86 52,14	$T=18{,}2°$ $E=2560$	$T=25{,}7°$ $E=3660$	$T=27{,}8°$ $E=3930$	$T=36{,}4°$ $E=5180$	$E=142$	4,5	$E'=115$
11 a	„ „	18,4° 2470	25,3° 3380	27,2° 3660	35,3° 4710	134	5	$E'=108$
162 a	„ „	20,3° 2610	24,4° 3120	28,2° 3620	37° 4750	128	4,8	$E'=105$
162 b	„ „	20° 2290	24,1° 2780	27,4° 3130	35,8° 4140	115	5,3	$E'=103$
162 c	„ „	19,7° 2130	23,8° 2560	26,5° 2870	34,6° 3720	108	6,2	$E'=98$
*185	„ „	18,5° 2210	23,2° 2720	29,6° 3580	35,2° 4240	120	6	$E'=105$
*185 a	„ „	18,3° 2390	23° 3030	28,5° 3720	34,3° 4510	131	5,2	$E'=112$
343	„ „	19,8° 2360	23,1° 2780	29,4° 3530	37,7° 4550	120	5,5	$E'=102$
343 a	„ „	19,5° 2680	22,8° 3170	28,5° 3930	36,4° 5040	138	4,6	$E'=120$
102	47% 53%	21,6° 1340	25,3° 1550	29° 1820	37,2° 2300	62	—	
12	45% 55%	18° 5260	24,8° 7080	26,5° 7750	34° 9900	29	6,8	
344	„ „	19,2° 5050	22,3° 5760	27,6° 7100	35,2° 9200	26	7,4	
344 a	„ „	18,8° 5250	22° 6240	26,8° 7450	34,2° 9620	28	7,5	
13	40% 60%	21,7° −3900	24,6° −4450	29,8° −5450	39,4° −7040	−18	20	
13 a	„ „	21,5° −4050	24,3° −4680	29° −5510	38,2° −7200	−19	22	
109	„ „	19,4° −3250	24,2° −4200	27,4° −4680	32,7° −5640	−17	23	

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Nr.	Zusammensetzung	Thermokräfte in 10^{-6} Volt für verschiedene Temp.-Differenzen				für 1° Temp.-Diff.	Elektr. Leitvermögen $K \times 10^7$
345	Te 40% Bi 60%	$T=18{,}5°$ $E=-3400$	$T=25{,}6°$ $E=-4750$	$T=31{,}8°$ $E=-5940$	$T=38{,}5°$ $E=-7060$	$E=-18{,}5$	20
345 a	„ „	18,4° −3520	25,2° −4780	30,6° −5860	37° −7050	−19	21
14	30% 70%	21,5° −4700	24,3° −5420	28,7° −6750	38,2° −8540	−22	29
103	„ „	21,4° −4480	25° −5320	28,2° −5850	35,8° −7650	−21	30
110	„ „	19,2° −3980	23,8° −5040	26,6° −5620	31,4° −6550	−21	28
*187 a	„ „	20,7° −4740	25,3° −5760	29,2° −6640	36,5° −8420	−23	29
*187 b	„ „	20,4° −4460	24,9° −5520	28,4° −6650	35,2° −7830	−22	—
15	20% 80%	21,2° −3380	24° −4060	28,2° −4850	37,3° −6340	−17	37
111	„ „	18,8° −2930	23,5° −3690	26° −4040	30,2° −4670	−15,5	39
113	15% 85%	18° −194	22,6° −248	28,7° −312	38,5° −432	−11	42
114	5% 95%	22,3° −76	24,5° −85	28° −98	37,2° −134	− 3,5	51
129	Bi	19,6° −1050	22,5° −1210	28,6° −1540	36,4° −1960	−54	80
129 a	„	19,2° −1120	22° −1270	27,8° −1620	35,2° −2030	−58	82
306	„	20,5° −1120	24,6° −1350	32,2° −1780	40° −2180	−55	83
306 a	„	20,3° −1250	24,2° −1500	31° −1900	38,5° −2380	−62	81
306 b	„	20° −1160	23,8° −1390	30,2° −1750	37,4° −2180	−58	80

hat Hr. Ruer[1]) nachgewiesen, daß eine Verbindung AB, die ihre Bestandteile A und B zu lösen vermag, im Gleichgewichtszustande dissoziiert sein muß. Man wird demnach erwarten müssen, daß eine der Konzentration der Verbindung entsprechende Legierung neben AB auch die Komponenten A und B enthält, wenn sie sich im stabilen Zustande befinden; die Stärke der eingetretenen Dissoziation müßte sich eventuell auch durch die physikalischen Eigenschaften der betreffenden Legierungen verraten. Da nun im vorliegenden Falle schon geringe Zusätze zu der der Verbindung Bi_2Te_3 entsprechenden Konzentration eine erhebliche Verminderung der Thermokraft herbeiführen, so war zu erwarten, daß alle Einflüsse, die die Dissoziation begünstigen, auch die Thermokraft dieser Verbindung erniedrigen würden, und als solche Ursache mußte vor allem längere Erwärmung auf hohe Temperatur und allmähliche Abkühlung in Betracht kommen. Ich erwärmte daher die Legierungen bis 47,86 Proz. Tellur während 3 Stunden auf 370 ° und ließ sie langsam abkühlen. In der Tat ergab sich jetzt eine wesentlich geringere Thermokraft als wie die betreffenden Elemente sie zuerst aufwiesen, so daß man in dieser Änderung den Einfluß der Dissoziation deutlich erkennt. Somit kann die Bestimmung der Thermokräfte auch als Kriterium für eintretende Dissoziation unter Umständen von Bedeutung sein. Die nach der Erwärmung erhaltenen Werte sind neben den Leitfähigkeitswerten bei den entsprechenden Legierungen als E' aufgeführt. Im allgemeinen zeigen Elemente mit ursprünglich höherer Thermokraft auch eine stärkere Änderung, doch lassen sich quantitative Schlüsse hieraus nicht ziehen.

Die in dieser Legierungsreihe hergestellten Nr. 338—352 waren unmittelbar nach der Herstellung in Wasser abgeschreckt, doch zeigten sie keine von den Thermokräften der langsam gekühlten Stäbchen wesentlich abweichenden Werte.

Sehr merkwürdig ist der Verlauf der Leitfähigkeitskurve zwischen Tellur und der Verbindung Bi_2Te_3. Nach Matthiessen kann die elektrische Leitfähigkeit in einem System niemals höher sein als die gerade Verbindungslinie der Komponenten angibt, außer wenn sich in dem System eine Verbindung bildet,

1) R. Ruer, Zeitschr. f. physik. Chem. 59. 1907.

und diese Regel ist in sämtlichen Fällen ausnahmslos bestätigt worden. Da nun hier eine Erhöhung des Leitvermögens auftritt, das Schmelzdiagramm aber nicht auf die Existenz einer weiteren Verbindung schließen läßt, so erscheint dieses Verhalten nur durch die Annahme erklärlich, daß unterhalb der eutektischen Temperatur unvollständige Bildung einer zweiten Verbindung, etwa $BiTe_2$, erfolgt. Dadurch würde dann auch der sehr stark negative Wert der Thermokraft bei 58 Proz. Tellur eine durch die Konstitution bedingte Erklärung finden, doch war es durch das Abschrecken der Legierungen nicht möglich, eine Änderung der Thermokraft des Leitvermögens herbeizuführen, die eventuell zur Stütze dieser Annahme gedient hätte.

Silber–Antimonlegierungen.

Die Konstitution der Silber–Antimonlegierungen wurde von mehreren Forschern untersucht, doch kamen sie teilweise zu widersprechenden Resultaten. Die letzte nach der thermischen und mikroskopischen Methode vorgenommene Untersuchung liegt von Hrn. Petrenko[1]) vor, das von ihm gegebene Schmelzdiagramm ist in Taf. IV, Fig. 1 in Abhängigkeit von der Konzentration wiedergegeben. Nach Hrn. Petrenko haben wir es in diesem System mit dem Fall eines verdeckten „Maximums“ bei 27,07 Proz. Antimon, dem die Formel $SbAg_3$ entspricht, zu tun. Ein verdecktes Maximum tritt in einer Schmelzkurve dann auf, wenn die zwischen den Komponenten AB bestehende Verbindung A_mB_n bei Wärmezufuhr nicht unzersetzt schmilzt, sondern sich in eine Schmelze und eine Kristallart, etwa nach der Gleichung

$$A_mB_n \rightarrow \underset{\text{Kristalle}}{AB} + \underset{\text{Schmelze}}{\{mA + (n-a)B\}}$$

spaltet, und zwar bei einer bestimmten Temperatur. Unterhalb dieser Temperatur ist nur die erstarrte Legierung A_mB_n, oberhalb nur die Kristallart B und die Schmelze stabil. Es ergeben sich, speziell im vorliegenden Fall, für das Auftreten der Verbindung $SbAg_3$ aus dem Schmelzdiagramm folgende Kriterien:

1) Petrenko, Zeitschr. f. anorg. Chem. 50. 1906.

1. es endigt im Schmelzdiagramm bei 27,07 Proz. Antimon, wo sich hier auch zwei Äste der Schmelzkurve schneiden, die Horizontale des Nonvariantengleichgewichts bei 560°;

2. die Zeitdauer der Kristallisation hat in diesem Punkte ihren größten Wert;

3. es endigt in diesem Punkt die eutektische Horizontale bei 485° und

4. die Legierung mit 27,07 Proz. Antimon besteht aus nur einer Kristallart, wie sich bei mikroskopischer Untersuchung ergibt.

Das Schmelzdiagramm ergibt ferner, daß Antimon den Schmelzpunkt des Silbers stark erniedrigt, sich aber aus den silberreichen Schmelzen nicht reines Silber ausscheidet, sondern sich antimonhaltige Mischkristalle absetzen, deren Sättigungskonzentration bei 15 Proz. Antimon liegen; bei 27,07 Proz. Antimon erstarrt die Schmelze bei 560° einheitlich zu der Verbindung $SbAg_3$. Bei den Legierungen bis zu 45 Proz. scheidet sich diese Verbindung primär aus, das Eutektikum mit 45 Proz. Antimon erstarrt bei 485°. Bei Schmelzen zwischen 45 Proz. und 100 Proz. Antimon scheidet sich reines Antimon zuerst ab.

Die von mir bestimmten Thermokräfte sind in Tab. 6 zusammengestellt und in Taf. IV, Fig. 3 in Abhängigkeit von der Konzentration aufgetragen. Es zeigte sich, daß die Thermokraft des Silbers, die von der des Kupfers sehr wenig verschieden ist, durch Zusatz von Antimon erniedrigt wird, zwischen 10 Proz. und 20 Proz. etwas ansteigt und dann weiter sinkt, um mit — 7,8 Mikrovolt bei 28 Proz. ihren tiefsten Wert zu erreichen. Diese Konzentration entspricht nicht genau der Formel $SbAg_3$, die 27,07 Proz. erfordern würde, doch ist diese Abweichung wohl durch die Umstände, unter denen sich die Verbindung in diesem Falle bildet, vielleicht auch durch unvollständigen Reaktionsverlauf verursacht. Von hier aus nähert sich die Kurve der Thermokräfte der neutralen Kupferlinie, durchschneidet diese bei 34 Proz., zeigt von hier bis zu 95 Proz. einen annähernd linearen Verlauf und endet dann bei dem für reines Antimon charakteristischen Wert der Thermokraft.

Tabelle 6.

Silber–Antimon.

Nr.	Zusammensetzung	Thermokräfte in 10^{-6} Volt für verschiedene Temp.-Differenzen				für 1° Temp.-Diff.	Elektr. Leitvermögen $K \times 10^7$
261	Ag	$T=18{,}5°$ $E=2$	$T=24{,}2°$ $E=2{,}5$	$T=32°$ $E=3{,}5$	$T=38{,}8°$ $E=4$	$E=+0{,}11$	6100
230	Sb 10% Ag 90%	21,2° −38	28° −50	35,6° −64	4256° −76	−1,8	143
283	„ „	19,4° −31	24,8° −40	32,5° −52	39,2° −63	−1,6	140
283a	„ „	19° −33	24,4° −42	31,2° −54	37,8° −66	−1,7	136
231	15% 85%	21° −25	27,3° −33	34,5° −41	40,6° −49	−1,2	105
284	„ „	18,7° −22	24° −28	30,2° −35	36,7° −44	−1,2	100
232	20% 80%	20,8° −18	26,7° −23	33,4° −29	39,2° −34	−0,87	78
232a	„ „	20,5° −20	26,4° −26	32,6° −32	38° −37	−0,97	73
285	„ „	18,6° −16,5	23,6° −21	29,4° −26	35,6° −31	−0,88	75
233a	25% 75%	20,2° −46	26° −60	31,7° −73	37,2° −86	−2,3	50
233b	„ „	20° −47	25,6° −60	30,8° −72	36,3° −85	−2,3	52
286	„ „	18,4° −46	23,4° −58	28,6° −71	34,4° −85	−2,5	48
286a	„ „	18,2° −40	23,2° −51	27,8° −61	33,5° −74	−2,2	47
277	27% 73%	19,6° −54	25° −70	31,2° −87	39,4° −112	−2,8	—
287	„ „	18° −54	22,8° −68	27,2° −81	32,6° −97	−3	52
287a	„ „	22,5° −65	26,6° −77	31,5° −92	42,4° −124	−2,9	54
234a	27,07 % 72,93 %	19,8° −94	25,3° −120	29,7° −186	35,4° −165	−4,7	83

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Nr.	Zusammensetzung	Thermokräfte in 10^{-6} Volt für verschiedene Temp.-Differenzen				für 1° Temp.-Diff.	Elektr. Leitvermögen $K \times 10^7$
234 b	Sb 27,07 % Ag 72,93 %	$T = 19{,}6°$ $E = -96$	$T = 25°$ $E = -123$	$T = 29{,}2°$ $E = -144$	$T = 34{,}6°$ $E = -170$	$E = -4{,}9$	79
293	28 % 72 %	21,4° −160	26,3° −198	32,5° −245	40,8° −310	−7,5	90
293 a	„ „	21° −163	25,8° −202	31,4° −245	39,2° −305	−7,8	95
294	29 % 71 %	20,7° −140	25,5° −172	30,2° −206	38° −260	−6,8	—
313	30 % 70 %	19,3° −110	24,5° −141	32,4° −185	38,6° −220	−5,7	76
313 a	„ „	19,1° −104	24,2° −130	31,5° −189	37,4° −203	−5,4	74
295	31 % 69 %	20,4° −80	23,8° −96	30,2° −121	36° −145	−4	—
296	35 % 65 %	20,1° +28	23,5° +33	29° +40	35,8° +51	+1,4	—
314	„ „	18,8° 25	23,2° 32	28,3° 38	34,5° 46	1,35	68
314 a	„ „	18,5° 22	23° 28	27,5° 33	33,2° 40	1,2	71
241 a	40 % 60 %	22,3° 59	25,8° 76	33° 97	40,6° 116	2,9	106
241 b	„ „	22,1° 62	25,4° 71	32,3° 90	39,3° 112	2,8	104
297 a	„ „	19,7° 63	25° 79	31,2° 98	38° 121	3,2	108
297 b	„ „	19,5° 59	24,6° 73	30° 90	36,7° 109	3	108
242 a	50 % 50 %	21,7° 171	25,1° 200	31,2° 250	37,8° 300	8	120
242 b	„ „	21,4° 174	24,7° 204	30° 250	35,2° 290	8,3	124
243 a	60 % 40 %	21,2° 240	24,5° 280	29,3° 340	34,2° 400	11,5	140
243 b	„ „	20,9° 250	24,3° 290	28,5° 340	33° 390	12	140

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Nr.	Zusammensetzung	Thermokräfte in 10^{-6} Volt für verschiedene Temp.-Differenzen				für 1° Temp.-Diff.	Elektr. Leitvermögen $K \times 10^7$
318	Sb 60% Ag 40%	$T = 18{,}4°$ $E = 235$	$T = 26{,}8°$ $E = 350$	$T = 31{,}4°$ $E = 400$	$T = 37{,}2°$ $E = 480$	$E = 13$	138
318a	„ „	18,2° 221	26,4° 320	30,5° 370	36° 440	12	135
245	70% 30%	20,5° 290	23,8° 340	27,2° 380	30,4° 430	14	160
315	„ „	18,3° 272	22,6° 340	26,8° 400	31,7° 480	15	157
315a	„ „	22,3° 320	26,4° 370	30,5° 430	37,6° 530	14	162
246	80% 20%	20,3° 350	26° 440	29,4° 500	36,2° 620	17	170
246a	„ „	20,1° 360	25,6° 460	28,7° 510	35° 630	18	175
319	„ „	18° 330	25,8° 460	29,3° 530	34,7° 630	18	173
319a	„ „	17,8° 310	25,5° 450	28,6° 500	33,4° 580	17,5	—
320	90% 10%	20,6° 420	25,2° 510	28,3° 570	32,5° 660	20	182
320a	„ „	20,3° 430	24,8° 520	27,6° 580	31,4° 650	21	180
330	95% 5%	21,4° 500	25,6° 590	29,2° 670	36,8° 850	23	190
330a	„ „	21° 470	25,2° 560	28,3° 630	35,5° 790	22	188
99	Sb	20,5° 690	23,4° 800	27,6° 930	33,6° 1150	34	234
99a	„	20,2° 620	23° 710	27,2° 850	32,4° 1000	31	226
221	„	18,5° 610	24,6° 820	30,7° 1020	36,5° 1200	33	225
221a	„	18,2° 550	24,2° 720	29,5° 880	35,4° 1070	30	234
221b	„	18,3° 590	23,8° 760	28,6° 920	34,2° 1100	32	232

Die für die Leitfähigkeit dieser Legierungsreihe erhaltenen Werte sind in der letzten Spalte von Tab. 6 eingetragen und in Taf. IV, Fig. 2 zu einer Kurve vereinigt. Es zeigt sich, daß Zusatz von Antimon die Leitfähigkeit des Silbers sehr stark erniedrigt; der Leitfähigkeitswert des reinen Silbers, der sich zu $6100 . 10^{-7}$ abs. el.-mag. Einheiten ergab, ist durch Zusatz von 10 Proz. Antimon bereits auf $150 . 10^{-7}$ Einheiten erniedrigt worden. Bei 25 Proz. erreicht die Leitfähigkeit mit $48 . 10^{-7}$ Einheiten ihren tiefsten Wert und steigt dann ziemlich steil bis zu 28 Proz. Antimon an. Von hier ab fällt die Kurve wieder, zeigt einen allmählichen Anstieg bis zu 40 Proz. und verläuft von hier bis zu 95 Proz. ungefähr linear.

Auch in diesem System tritt ein gewisser Parallelismus zwischen Thermokraft, Leitfähigkeit und Konstitution zutage. Auf der Kurve der Thermokräfte prägt sich die Verbindung durch den niedrigsten Wert aus, während ihr im Leitfähigkeitsdiagramm ein relatives Maximum entspricht. In dem gegen die Abszissenachse konvexen Verlauf der Thermokraftkurve zwischen reinem Silber und 98 Proz. Antimon wird man den Einfluß der Mischkristallbildung erkennen können, der sich auf der Leitfähigkeitskurve durch den steilen Abfall in diesem Gebiet kundtut. Der weniger stark gekrümmte Verlauf, den die Kurve der Thermokräfte in ihrem größten Teile zwischen 35 und 100 Proz. Antimon zeigt, dürfte durch das Fehlen von Mischkristallen in diesem Gebiet bedingt sein; dasselbe gilt für die Leitfähigkeitskurve von 40—100 Proz. Antimon.

Wismut-Antimonlegierungen.

Die letzte Untersuchung des Systems Wismut–Antimon liegt von den Herren Hüttner und Tammann[1]) vor; die Schmelzkurve ist in Taf. V, Fig. 1 wiedergegeben. Mit zunehmendem Wismutgehalt wird der Schmelzpunkt dieser Legierungen bis zu reinem Wismut hin ständig erniedrigt, ein eutektischer Punkt findet sich auf der Schmelzkurve nicht. Der Verlauf der Kurve macht es wahrscheinlich, daß Antimon und Wismut eine Reihe von Mischkristallen miteinander bilden, es ließ sich jedoch nicht entscheiden, ob in allen Verhältnissen

1) Hüttner u. Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **44**. 1905.

Tabelle 7.

Wismut-Antimon.

Nr.	Zusammensetzung		Thermokräfte in 10^{-6} Volt für verschiedene Temp.-Differenzen				für 1° Temp.-Diff.	Elektr. Leitvermögen $K \times 10^7$
	Bi	Sb						
316	98%	2%	$T=19{,}3°$ $E=-1420$	$T=24{,}6°$ $E=-1790$	$T=33°$ $E=-2420$	$T=40{,}8°$ $E=-2960$	$E=-73$	63
116a	„	„	19° −1340	24,4° −1720	31,7° −2200	39,7° −2750	−70	62
214a	95%	5%	22,4° −1640	27° −1960	30,5° −2230	37,8° −2760	−73	58
214b	„	„	22,2° −1690	26,5° −2020	29,4° −2250	36,5° −2780	−76	56
301	„	„	18,6° −1390	23,5° −1760	28,8° −2170	38,4° −2880	−75	—
215a	90%	10%	22° −1710	26,2° −2060	28,3° −2210	35,2° −2740	−78	54
215b	„	„	21,7° −1640	25,8° −1960	33,5° −2560	41,4° −3140	−76	52
317	„	„	19,1° −1500	24,2° −1910	30,4° −2420	38,5° −3070	−79	53
317a	„	„	18,8° −1460	23,9° −1870	29,5° −2300	37,2° −2910	−78	52
216a	85%	15%	21,4° −1360	25,4° −1630	32,2° −2070	40° −2560	−64	64
216b	„	„	21,3° −1330	25° −1570	30,8° −1950	38,6° −2430	−63	66
321	„	„	21,6° −1390	26,5° −1680	31,2° −2010	38° −2420	−64	64
217	80%	20%	21° −1080	24,6° −1280	29,6° −1550	37,5° −1970	−52	67
217a	„	„	20,8° −1110	24,3° −1290	28,7° −1530	36,5° −1940	−53	70
322	„	„	21,4° −1180	26° −1430	30,2° −1650	36,8° −2020	−55	—
218	70%	30%	20,5° −830	24° −980	28,2° −1160	35,3° −1450	−41	73
312	„	„	18,2° −790	24,8° −1070	29,5° −1270	40° −1720	−43	71
219	60%	40%	20,3° −390	23,7° −450	27,5° −520	34,2° −650	−19	75

Tabelle 7 (Fortsetzung).

Nr.	Zusammensetzung	Thermokräfte in 10^{-6} Volt für verschiedene Temp.-Differenzen				für 1° Temp.-Diff.	Elektr. Leitvermögen $K \times 10^7$
	Bi Sb						
222	50% 50%	$T=22{,}4°$ $E=-242$	$T=28°$ $E=-303$	$T=32{,}6°$ $E=-357$	$T=39{,}5°$ $E=-438$	$E=-11$	80
223	45% 55%	22,1° −82	27,4° −102	31,6° −117	38,3° −144	−3,7	86
223a	„ „	21,8° −87	26,8° −106	30,5° −123	37° −149	−4	84
223b	„ „	21,5° −79	26,4° −98	29,3° −109	35,7° −133	−3,7	—
224	40% 60%	21,3° −38	26,1° −47	28,6° −52	34,5° −63	−1,8	93
224a	„ „	21,2° −44	25,6° −54	27,8° −59	33,4° −70	−2,1	96
225	30% 70%	20,8° +154	25,2° +187	32,2° +238	41° +302	+7,4	104
225a	„ „	20,5° 157	24,8° 191	31° 239	39,6° 305	7,7	102
226	20% 80%	20,3° 300	24,5° 364	29,8° 450	38,5° 590	15	138
226a	„ „	20° 318	24,2° 384	28,7° 460	37,2° 600	16	136
227	15% 85%	19,7° 330	23,8° 400	28,2° 480	36° 620	17	150
227a	„ „	19,5° 370	23,5° 450	27,6° 530	34,7° 660	19	149
227b	„ „	21,8° 390	25,6° 460	31,2° 570	38,5° 700	18	150
228a	10% 90%	21,5° 490	25,3° 580	29,8° 690	37,2° 860	23	169
228b	„ „	21,2° 510	25° 600	29,2° 710	36,2° 630	24	171
229	5% 95%	20,8° 560	24,6° 670	28,5° 770	35° 940	27	186
229a	„ „	20,5° 530	24,3° 640	28° 730	33,8° 870	26	183
229b	„ „	20,2° 550	24,1° 660	27,3° 740	32,4° 870	27	185

Mischkristallbildung stattfindet oder eine begrenzte Löslichkeit vorliegt.

Die für diese Legierungsreihe von mir erhaltenen Werte der Thermokraft sind in Tab. 7 wiedergegeben und in Taf. V, Fig. 3 in Abhängigkeit von der Konzentration aufgetragen. Die Thermokraft des Wismuts wird anfänglich durch Zusatz von Antimon erniedrigt bis zu einem Niedrigstwert bei 10 Proz. mit — 78 Mikrovolt, dem Becquerelschen Wismut. Dann nähert sich die Kurve der Thermokräfte allmählich der neutralen Kupferlinie, durchschneidet sie bei 62 Proz. Antimon und verläuft dann in gerader Linie bis zu dem reinem Antimon entsprechenden Wert.

Das elektrische Leitvermögen dieser Legierungen ist in der letzten Spalte der Tab. 7 eingetragen und in Fig. 2, Taf. V zu einem kontinuierlichen Kurvenzug vereinigt. Hier findet ebenfalls durch Antimonzusatz bis zu 10 Proz. eine Erniedrigung der Leitfähigkeit statt in analoger Weise wie für die Thermokraft. Dann nimmt die Leitfähigkeit wieder zu und nähert sich, allmählich ansteigend, dem Leitfähigkeitswert des reinen Antimons.

Aus der Leitfähigkeitserniedrigung des Wismuts durch Zusatz von reinem Antimon wird man auf Mischkristallbildung bis zu etwa 10 Proz. schließen müssen; auf der Kurve der Thermokräfte prägt sich dieses Verhalten in ganz ähnlicher Weise aus. Der Verlauf der Leitfähigkeitskurve auf der antimonreichen Seite deutet ebenfalls auf Mischkristallbildung hin, läßt jedoch keinen sicheren Schluß über die Grenze ihres Bereichs zu.

Kupfer–Phosphorlegierungen.

Hr. Professor Heyn hatte die Liebenswürdigkeit, mir die Legierungen, die ihm und Hrn. Professor Bauer zur Untersuchung des Systems Kupfer–Phosphor[1]) gedient hatten, zur Verfügung zu stellen; ich möchte nicht verfehlen, Hrn. Professor Heyn hierfür auch bei dieser Gelegenheit aufs herzlichste zu danken. Sowohl das Schmelzdiagramm, die Messungen der Dichten, sowie die elektrischen Spannungsunterschiede

1) Mitteil. aus d. Kgl. Math.-Prüf.-Amt Gr.-Lichterfelde. 1906.

hatten das Auftreten der Verbindung Cu_3P bei 14,1 Proz. Phosphor ergeben. Das Schmelzdiagramm ist in Taf. VI, Fig. 1 wiedergegeben. Kupfer vermag bis zu etwa 0,2 Proz. Phosphor im festen Zustand gelöst zu halten, von hier ab bis zur Konzentration der Verbindung herrscht Nichtmischbarkeit im festen Zustande beider Komponenten; das Eutektikum liegt bei 8,27 Proz. Ferner ergab sich, daß durch Zusammenschmelzen Legierungen mit mehr als 15 Proz. Phosphor nicht herzustellen sind, da dann bei Zimmertemperatur Phosphorabspaltung stattfindet; phosphorreichere Produkte sind bei 300—400° existenzfähig. Die Legierungen mit mehr als 14,1 Proz. Phosphor bilden Mischkristalle der Verbindung Cu_3P und einer zweiten Verbindung, wahrscheinlich Cu_5P_2, doch läßt sich die Schmelzkurve mit Sicherheit nicht weiter als bis zu 15 Proz. Phosphor verfolgen.

Zur Bestimmung der Thermokraft benutzte ich Stäbe bis zu 14,56 Proz. Phosphorgehalt, bei den phosphorreicheren hatten sich grüne Auswitterungen gebildet. Die hierbei gegen reines Kupfer gemessenen Werte sind in Tab. 8 unter I—XII zusammengestellt und in Taf. VI, Fig. 2 in Abhängigkeit von der Konzentration eingetragen. Auch hier prägt sich die Verbindung Cu_3P mit etwa 7 Mikrovolt gegen Kupfer deutlich aus, schon ein geringer Mehrgehalt an Phosphor, als der Verbindung entspricht, bedingt eine verhältnismäßig starke Abnahme der Thermokräfte.

In Tab. 8 sind noch die Werte der Thermokraft für 3 Gold–Antimonlegierungen angegeben. Nach Hrn. Vogel[1]) bildet sich zwischen Gold und Antimon die Verbindung $AuSb_2$, welche bei 460° unter Zersetzung schmilzt; die Schmelzkurve hat bei der der Verbindung entsprechenden Konzentration von 55 Proz. Antimon ein verdecktes Maximum. Da die Thermokraft der Legierung dieser Zusammensetzung wesentlich stärker negativ gegen Kupfer ist als die der 50 und 60 Proz. enthaltenden Legierungen, so wird analog dem System Antimon–Silber auch hier die Verbindung durch den tiefsten Punkt auf der Kurve der Thermokräfte gekennzeichnet sein, da die Thermokraft des Antimons + 32 Mikrovolt gegen Kupfer be-

1) Vogel, Zeitschr. f. anorg. Chemie 50. 1906.

Tabelle 8.

Kupfer–Phosphor.

Nr.	Zusammensetzung	Thermokräfte in 10^{-6} Volt für verschiedene Temp.-Differenzen		für 1° Temp.-Diff.	Nr.	Zusammensetzung	Thermokräfte in 10^{6} Volt für verschiedene Temp.-Differenzen		für 1° Temp.-Diff.
I	1,88% P	$T=20°$ $E=1,2$	$T=28,2°$ $E=1,7$	$E=0,06$	IX a	13,97% P	$T=17,2°$ $E=109$	$T=41,5°$ $E=265$	$E=$ 6,4
II a	4,03% P	19,6° 8	29° 12,5	0,42	IX b	13,97% P	18,7° 115	43,5° 270	6,2
II b	4,03% P	19,2° 8,7	30° 13,5	0,45	X a	14,16% P	18,5° 125	42° 285	6,8
III	4,08% P	18,6° 9	31,2° 15,5	0,48	X b	14,16% P	18,2° 126	40,5° 280	6,9
IV	5,75% P	19° 25	32,3° 42	1,3	XI a	14,29% P	18° 78	38,8° 167	4,3
V	6,20% P	18,7° 26	33,4° 47	1,4	XI b	14,29% P	18,3° 79	36,5° 155	4,3
VI	8,75% P	18,2° 38	34,5° 73	2,1	XII	14,56% P	18° 72	35,8° 142	4
VII a	12,7 % P	17,8° 95	35,5° 190	5,3	211	50% Sb 50% Au	23,6° −25	44° −47	− 1,07
VII b	12,70% P	17,5° 89	36,8° 185	5,1	212	55% Sb 45% Au	23,2° −390	41,5° −720	−17
VIII	13,62% P	17° 102	39,8° 240	6	213	60% Sb 40% Au	22,8° −7,5	39,8° −12,5	− 0,31

trägt, die des Goldes von der des Kupfers sehr wenig verschieden ist.

Schmelzdiagramme über sonstige Tellurlegierungen liegen noch vor über Tellur–Blei und Tellur-Kupfer. Im System Tellur–Blei, das von den Herren Fay und Gillson[1]) untersucht wurde, bildet sich beim Zusammenschmelzen beider Komponenten die Verbindung PbTe, deren Schmelzpunkt zu 917° ermittelt wurde. Die Verbindung bildet sich bei Erwärmung unter lebhaftem Aufleuchten, um sofort zu einer grauen, spröden Masse zu erstarren, die erst wieder durch starke Temperaturerhöhung zum Schmelzen gebracht werden kann. Da bei den hierzu erforderlichen Wärmegraden bereits Verdampfung von Tellur und Blei eintrat, was sich durch einen Niederschlag an den oberen kühleren Teilen des Schmelzgefäßes zeigte, war es nicht möglich, eine kontinuierliche Legierungsreihe in der für die Messung erforderlichen Form herzustellen, da die Verdampfung unkontrollierbare Konzentrationsänderungen herbeiführen mußte. Die Thermokräfte der von diesen Legierungen hergestellten Stäbchen zeigten auch dementsprechend starke Abweichungen untereinander, so daß sich über den Verlauf der Kurve der Thermokräfte nichts ermitteln ließ. Nur so viel ergab sich, daß der Verbindung PbTe ein Wert von — 70 Mikrovolt entspricht, die Kurve also bei der entsprechenden Konzentration von 37,38 Proz. Tellur ein Mimimum aufweist. Aus demselben Grunde mußte auch von der Untersuchung der Tellur–Kupferlegierungen abgesehen werden. Die hier bis zu 70 Proz. Tellur untersuchten Legierungen ergaben, daß Kupferzusatz die Thermokraft des Tellurs sehr stark erniedrigt.

In Tab. 9 sind noch die Werte der Thermokraft und des elektrischen Leitvermögens einiger Tellur–Selenlegierungen enthalten. Die Werte der Thermokraft liegen zwischen denen des Tellurs und der Modifikation 2 des Selens, deren Thermokraft nach Hrn. Weidert[2]) ca. 1000 Mikrovolt beträgt. Da Selen in drei Modifikationen vorkommt, sind auch hier durch

1) Fay u. Gillson, Am. Chem. Journ. 27. 1902.
2) F. Weidert, Ann. d. Phys. 18. p. 811. 1905.

Tabelle 9.

Tellur–Selen.

Nr.	Zusammensetzung	Thermokräfte in 10^{-6} Volt für verschiedene Temp.-Diff.		in 10^{-6} Volt für 1° Temp.-Diff.	$K \times 10^{-10}$
22	Te 98% Se 2%	$T = 19{,}6°$ $E = 9{,}5$	$T = 32{,}4°$ $E = 15{,}5$	$E = 480$	60
23	95% 5%	19,4° 11	31,2° 17,7	570	2,7
14	90% 10%	22,5° 12,2	33,8° 18,3	540	3,2
14 a	„ „	22,3° 13,3	32,7° 19,2	590	1,8
24	„ „	19,2° 10,8	29,8° 16,5	560	2,2
15 a	85% 15%	22° 14,7	31,4° 21,2	670	1,4
25	„ „	10,3° 13,4	28,8° 19,8	690	1,2
26	80% 20%	19° 11	28,2° 16,4	580	0,28
29	70% 30%	20,8° 11,2	35,5° 19,5	540	0,12
30	60% 40%	20,4° 12,7	34,2° 21	620	0,09
32	55% 45%	19,8° 11,5	31,8° 18,6	580	0,02
33	50% 50%	19,5° 8,9	30,4° 14	460	0,01

verschiedene Abkühlungsbedingungen Änderungen der Thermokräfte möglich, doch zeigten die Elemente nach vierstündiger Erwärmung auf 180° und langsamer Abkühlung keine anderen Thermokräfte, nur war es in einigen Fällen möglich, durch nochmaliges Durchschmelzen der Stäbchen und schnelle Abkühlung eine Erhöhung der Thermokraft um etwa 60 Mikrovolt hervorzurufen, doch ergaben sich hierbei keine Regelmäßigkeiten. Die Leitfähigkeit dieser Legierungen nimmt mit steigendem Selengehalt ständig stark ab.

Sonstige Untersuchungen über die Thermokräfte von Metallegierungen.

Über die Thermokräfte sonstiger Legierungsreihen liegen verschiedene Messungen vor, doch betreffen sie fast ausnahmslos solche Systeme, in denen, wie nachträglich die thermische Analyse ergeben hat, keine Verbindungen auftreten. In vielen Fällen zeigt die Kurve der Thermokräfte in Abhängigkeit von der Konzentration einen annähernd linearen Verlauf zwischen den Komponenten, jedoch treten auch in der Nähe der reinen Bestandteile stärkere Abweichungen von der Linearität auf, die durch Mischkristallbildungen verursacht sein könnten, jedoch läßt sich hierüber nur in wenigen Fällen eine Entscheidung treffen, da die Grenze der Löslichkeit im festen Zustand häufig nicht mit Sicherheit bestimmt ist, doch macht es ein Vergleich zwischen Konstitution, Leitfähigkeit und Thermokraft der Kupfer–Nickel und der Kupfer–Kobaltlegierungen sehr wahrscheinlich, daß sich auch die Bildung von Mischkristallen in gewissem Sinne auf der Kurve der Thermokräfte ausprägt.

In Taf. VII, Fig. 1 ist das von den Herren Guertler und Tammann[1]) ausgearbeitete Schmelzdiagramm der Kupfer–Nickellegierungen wiedergegeben. Der obere geschlossene Kurvenzug ist typisch für ein System, aus dessen Schmelzen sich eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen ausscheidet. Die ausgezogene Kurve gibt die Schmelzpunkte der einzelnen

1) Guertler u. Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chemie. 52. 1907.

Legierungen wieder, die untere die Temperaturen, bei denen vollkommener Übergang in den kristallinischen Zustand erreicht ist. Durch Untersuchung der Permeabilität war es den Herren möglich nachzuweisen, daß sich die Kupfer–Nickelmischkristalle längs der unteren ausgezogenen Kurve in eine andere magnetisierbare Reihe umwandeln, die Kurve ließ sich bis zur Zimmertemperatur verfolgen, von hier ab wurden die magnetischen Wirkungen zu undeutlich, doch waren sie noch bei 38 Proz. Nickel bemerkbar. Die mikroskopische Untersuchung bestätigte die Aussagen des Schmelzdiagramms.

In Taf. VII, Fig. 2 und 3 sind nach den Angaben der Herren Feussner und Lindeck[1]) das elektrische Leitvermögen und die Thermokraft dieses Systems in Abhängigkeit von der Konzentration aufgetragen. Die Mischkristallbildung verursacht starke Erniedrigung der Leitfähigkeit, die Kurve verläuft nicht linear zwischen den Komponenten, sondern fällt vom Kupfer aus steil ab, erreicht bei 50 Proz. Nickel ein flaches Minimum und steigt dann wieder zum Leitfähigkeitswert des reinen Nickels an. Auch die Kurve der Thermokräfte zeigt keinen linearen Verlauf, sondern sie fällt mit wachsendem Nickelgehalt allmählich ab, erreicht gegen 50 Proz. Nickel einen Niedrigswert und steigt dann wieder gegen Nickel allmählich an. Man wird also in diesem kontinuierlichen, aber von der Linearität stark abweichenden Verlauf der Thermokräfte wohl ebenfalls den Einfluß der Mischkristallbildung erblicken können.

Taf. VIII, Fig. 3 gibt das Schmelzdiagramm der Kupfer–Kobaltlegierung wieder, wie es von Hrn. Sahmen[2]) ermittelt wurde. Daraus ergibt sich, daß aus Schmelzen bis zu 10 Proz. Kobalt sich Mischkristalle ausscheiden, die, wie Kobalt selbst, eine Umwandlung erleiden, sie sind mit β_1 bezeichnet. Die Umwandlungstemperatur sinkt von der des reinen Kobalts bei 1115° bis auf 1050° bei 10 Proz. Kupfer. Mit wachsendem Kupfergehalt sinkt der Schmelzpunkt der Legierungen immer mehr längs der oberen Kurve. Bei 95 Proz. findet

1) Feussner u. Lindeck, Wissenschaftl. Abhandl. d. Physik.-Techn. Reichsanstalt. **2.** 1895.

2) Sahmen, Zeitschr. f. anorg. Chem. **57.** 1908.

Ausscheidung einer neuen Mischkristallart statt, die mit β_2 bezeichnet ist und ebenfalls eine Umwandlung erleidet; die Umwandlungstemperatur nimmt von 950° bis zur Zimmertemperatur mit steigendem Kupfergehalt ständig ab. Da diese Umwandlungen auf thermischem Wege nicht nachweisbar waren, wurden sie durch Bestimmung der Permeabilität ermittelt. Zwischen 10 und 95 Proz. Kupfer besteht eine Mischungslücke, und zwar bestehen die Legierungen zwischen diesen Konzentrationen oberhalb 1050° aus einem Konglomerat von β_1- und β_2-Mischkristallen, zwischen 950° und 1050° aus einem Gemenge von α_1- und β_2-Mischkristallen. Unterhalb dieser Temperatur von 950° sind beide Kristallarten in die bei Zimmertemperatur stabile α-Modifikation übergegangen.

In Taf. VIII, Fig. 2 u. 3 sind die Kurven der elektrischen Leitfähigkeit von der Thermokraft dieser Legierungsreihe, wie sie von Hrn. Reichardt[1]) bestimmt wurden, eingetragen. Beide Kurven zeigen eine Diskontinuität, da die Legierungen mit weniger als 60 Proz. Kupfer wegen ihrer großen Sprödigkeit nicht in Drahtform gebracht werden konnten, sondern als gegossene Stäbe verwendet werden mußten. Auf der Kurve der Leitfähigkeit zeigt sich bei 10 Proz. Kupfer ein deutlicher Knick; von hier aus verläuft die Kurve annähernd linear, während sich auf der kupferreichen Seite das Auftreten der Mischkristalle durch starke Leitfähigkeitserniedrigung und bei der Grenzkonzentration des gesättigten Mischkristalls ebenfalls durch ein Umbiegen zu weiterem linearen Verlauf ausprägt. Auch auf der Kurve der Thermokräfte kommt die Mischungslücke zwischen 10 und 95 Proz. Kupfer deutlich zum Ausdruck, worauf schon Hr. Sahmen in der zitierten Arbeit hingewiesen hatte. Die Thermokraft des Kobalts sinkt um 10 Mikrovolt durch Aufnahme von Kupfer in fester Lösung, auf der anderen Seite steigt die Kurve sehr stark an und biegt bei etwa 27 Proz. Kupfer zu weiterem linearen Verlauf um. Allerdings liegt der Knick beider Kurven nicht genau bei der Grenzkonzentration des kupferreichen gesättigten Mischkristalls, sondern ist um etwa 2 Proz. gegen Kupfer hin verschoben, doch ist diese Abweichung möglicherweise dadurch bedingt,

1) Reichardt, Ann. d. Phys. 6. 1901.

daß das betreffende Material zu Drähten ausgezogen wurde und dadurch eine Strukturänderung eintrat.

Jedenfalls macht der Vergleich zwischen Konstitution und Thermokraft der Systeme Kupfer–Nickel und Kupfer–Kobalt es sehr wahrscheinlich, daß die Kurve der Thermokräfte bei Nichtmischbarkeit in festem Zustande annähernd geradlinig verläuft, das Auftreten von Mischkristallen dagegen durch starke Änderung der Thermokraft in der Nähe der reinen Komponenten zum Ausdruck kommt. Durch diese Annahme würde dann auch der Verlauf der Thermokraftkurven zwischen Tellur, der Verbindung TeSn und Zinn einerseits, zwischen Antimon und der Verbindung Sb_2Te_3 andererseits eine durch die Konstitution bedingte Deutung finden.

Was nun die hohen Werte der Thermokraft betrifft, die Becquerel bei Legierungen von Antimon–Zink und Antimon–Kadmium zu gleichen Äquivalenten fand, so ergibt sich aus den von den Herren Treitschke[1]), Zemczuznyj[2]) ausgearbeiteten Schmelzdiagrammen, daß in diesem System die Verbindungen SbCd und SbZn auftreten, diesen entsprechen somit die Maxima der Thermokraft. Nach den Untersuchungen beider Herren liegen hier instabile Verhältnisse vor, indem sich auch die Verbindungen Sb_2Cd_3 und Sb_2Zn_3 bilden, die sich bei langsamer Abkühlung in Gegenwart von überschüssigem Antimon zu SbCd und SbZn umsetzen. Nun gibt Hr. Heil[3]) an, daß die Thermokraft der von ihm benutzten Zink–Antimonlegierungen durch nachträgliche Berührung mit einem glühenden Konstantandraht um 30 Proz. zugenommen habe. Da das von Hrn. Heil verwendete Material gegossen wurde und an der Luft erkaltete, so ist es sehr wahrscheinlich, daß die Umsetzung nicht vollständig erfolgte und erst durch die Erwärmung mit dem glühenden Draht der weitere Reaktionsverlauf ermöglicht wurde. Dadurch wäre für diese „Formierung“ eine ungezwungene, in der Konstitution der Legierung begründete Erklärung gegeben.

---

1) Treitschke, Zeitschr. f. anorg. Chem. **50.** 1906.
2) Zemczuznyj, Zeitschr. f. anorg. Chem. **49.** 1906.
3) Heil, Elektrotechn. Zeitschr. **27.** 1906.

C. Zusammenfassung der Resultate.

Die Untersuchung der thermoelektrischen Eigenschaften der Systeme Tellur–Antimon, Tellur–Zinn, Tellur–Blei, Antimon–Silber und Kupfer–Phosphor hat somit ergeben, daß die hier auftretenden Verbindungen auf der Kurve der Thermokräfte als singuläre Punkte deutlich zum Ausdruck kommen. Der Verlauf der Kurven zwischen den Verbindungen und den Komponenten ist ein kontinuierlicher, und zwar prägt sich hier im allgemeinen das Auftreten von Mischkristallen durch eine starke Krümmung der entsprechenden Kurven aus, während beim Vorliegen von Nichtmischbarkeit im festen Zustande die Kurven einen weniger stark gekrümmten Verlauf zeigen.

Die Bestimmung der Thermokräfte der Legierungen wird somit in vielen Fällen zur Stütze der aus der thermischen Analyse gezogenen Schlüsse betreffs des Auftretens von Verbindungen und eventuell auch über Mischbarkeit in festem Zustande mit Vorteil verwendet werden können, da die Messung unmittelbar an dem beim Schmelzen erhaltenen Regulus vorgenommen werden kann, während die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit durch die Sprödigkeit der meisten Legierungen infolge der Notwendigkeit, den Substanzen für diesen Zweck eine bestimmte geometrische Form zu geben, sehr erschwert wird. Auch zur Ermittelung von Umwandlungspunkten werden die thermoelektrischen Eigenschaften der Substanzen benutzt werden können, wie es hier zur Bestimmung der beiden Tellurmodifikationen geschah.

In Tab. 10 habe ich noch Thermokraft und elektrisches Leitvermögen einiger der hier untersuchten Legierungen zusammengestellt. Wie man sieht, ist die Thermokraft im allgemeinen um so höher, je niedriger das elektrische Leitvermögen ist.

Für die Konstruktion von Thermosäulen ergibt sich aus diesen Untersuchungen die praktische Regel, daß man extreme Werte der Thermokraft und relativ hohes Leitvermögen nur beim Auftreten von Metallverbindungen zu finden hoffen kann, sich also diese am besten zur Konstruktion von Thermosäulen eignen würden.

Es ist sehr auffällig, daß zwischen Konstitution und

Tabelle 10.

Zusammensetzung	Thermokraft in 10^{-6} Volt für 1° Temp.-Diff. gegen Kupfer	Elektrisches Leitvermögen in 10^{-7} el.-magn. Einh.
Tellur β	500	0,04
Tellur α	160	1,7
Antimon	32	230
Wismut	−58	82
Zinn	− 2,2	830
Silber	+ 0,1	6100
Bi_2Te_3	138	5
$SbAg_3$	− 8	93
90% Te, 10% Sn . . .	116	3,6
80% Te, 20% Sn . . .	71	6,7
70% Te, 30% Sn . . .	42	31
65% Te, 35% Sn . . .	34	42
60% Te, 40% Sn . . .	28	49
55% Te, 45% Sn . . .	22	69
Sn, Te	26	97
50% Te, 50% Sn . . .	6	103
40% Te, 60% Sn . . .	0,8	146
30% Te, 70% Sn . . .	− 0,2	206
20% Te, 80% Sn . . .	− 0,8	308
10% Te, 90% Sn . . .	− 1,5	656
95% Te, 5% Sb . . .	105	5
90% Te, 10% Sb . . .	93	5,5
80% Te, 20% Sb . . .	74	8,8
75% Te, 25% Sb . . .	63	16
70% Te, 30% Sb . . .	61	20
65% Te, 35% Sb . . .	62	29
Sb_2Te_3	82	48
60% Te, 40% Sb . . .	34	38
50% Te, 50% Sb . . .	10	35
40% Te, 60% Sb . . .	5	29
30% Te, 70% Sb . . .	2	23
20% Te, 80% Sb . . .	1	19

Thermokraft ganz ähnliche Beziehungen wie zur elektrischen Leitfähigkeit bestehen, doch ergeben sich hier keine einfachen quantitativen Beziehungen zwischen beiden Eigenschaften, möglicherweise spielt die Wärmeleitfähigkeit dabei eine vermittelnde Rolle.

Bekanntlich gibt die Liebenowsche Theorie einen unmittelbaren Zusammenhang zwischen Thermokraft und elektrischem Leitvermögen der Legierungen, doch verzichte ich auf eine Diskussion, da durch die Arbeiten der Herren Hagen und Rubens über das Emissionsvermögen und elektrische Leitfähigkeit der Metallegierungen die Liebenowsche Hypothese sehr an Wahrscheinlichkeit eingebüßt hat.

Zum Schluß sei es mir gestattet, Hrn. Geheimrat Rubens für die liebenswürdige Förderung der Arbeit und das rege Interesse auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Berlin W., im November 1909.

Lebenslauf.

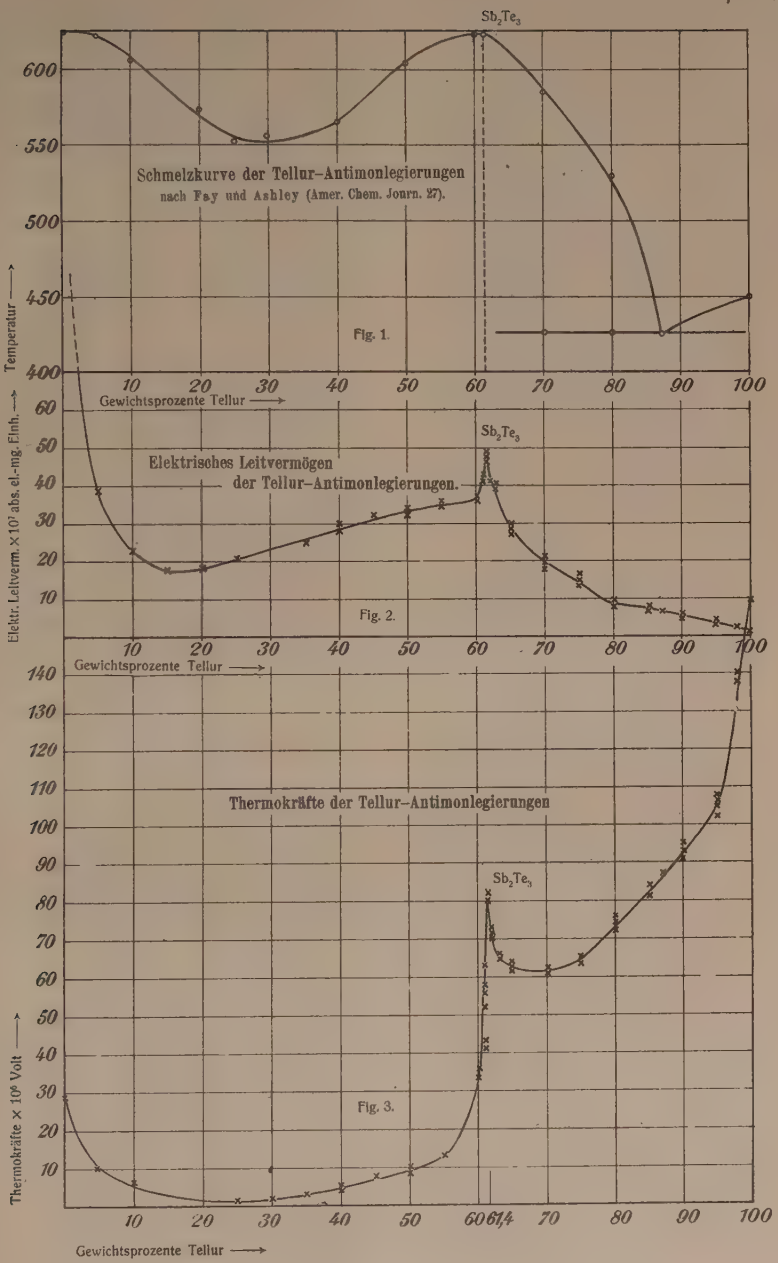
Ich, Werner Karl Gustav Hermann Haken, wurde am 19. März 1885 zu Bischofsburg, Kreis Rössel, Ostpreußen, als Sohn des jetzt in Köslin lebenden Landgerichtsdirektors Paul Haken und seiner Ehefrau Helene, geborenen Mannkopff, geboren. Ich bin evangelischer Konfession.

Von Ostern 1894 besuchte ich das Kgl. Gymnasium zu Köslin, das ich Ostern 1904 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Alsdann arbeitete ich bis Michaelis 1904 als Maschinenbaueleve auf der Kgl. Eisenbahnhauptwerkstatt zu Stargard i. P. und trat dann in das Königin Augusta-Garde-Grenadier-Regiment Nr. 4 ein, um meiner Militärpflicht zu genügen. Ich wurde infolge eines Knieleidens nach siebenmonatlicher Dienstzeit als dienstuntauglich entlassen. Von Ostern 1905 bis Ostern 1906 besuchte ich als Studierender des Maschinenbaufaches die Kgl. Technische Hochschule zu Berlin, von Ostern 1906 bis Michaelis 1907 beschäftigte ich mich an der Technischen Hochschule zu Darmstadt mit dem Studium der Mathematik, Physik und Chemie. Von Michaelis 1907 ab bin ich bei der philosophischen Fakultät der Universität Berlin inskribiert. Ich hörte die Vorlesungen der Herren: Berndt, Dieffenbach, Erdmann, Gundelfinger, Henneberg, Heyn, Jolles, Krigar-Menzel, Lampe, E. Meyer, Planck, Reichel, Riehl, Rubens, Schering, Staedel, Warburg, Wirtz.

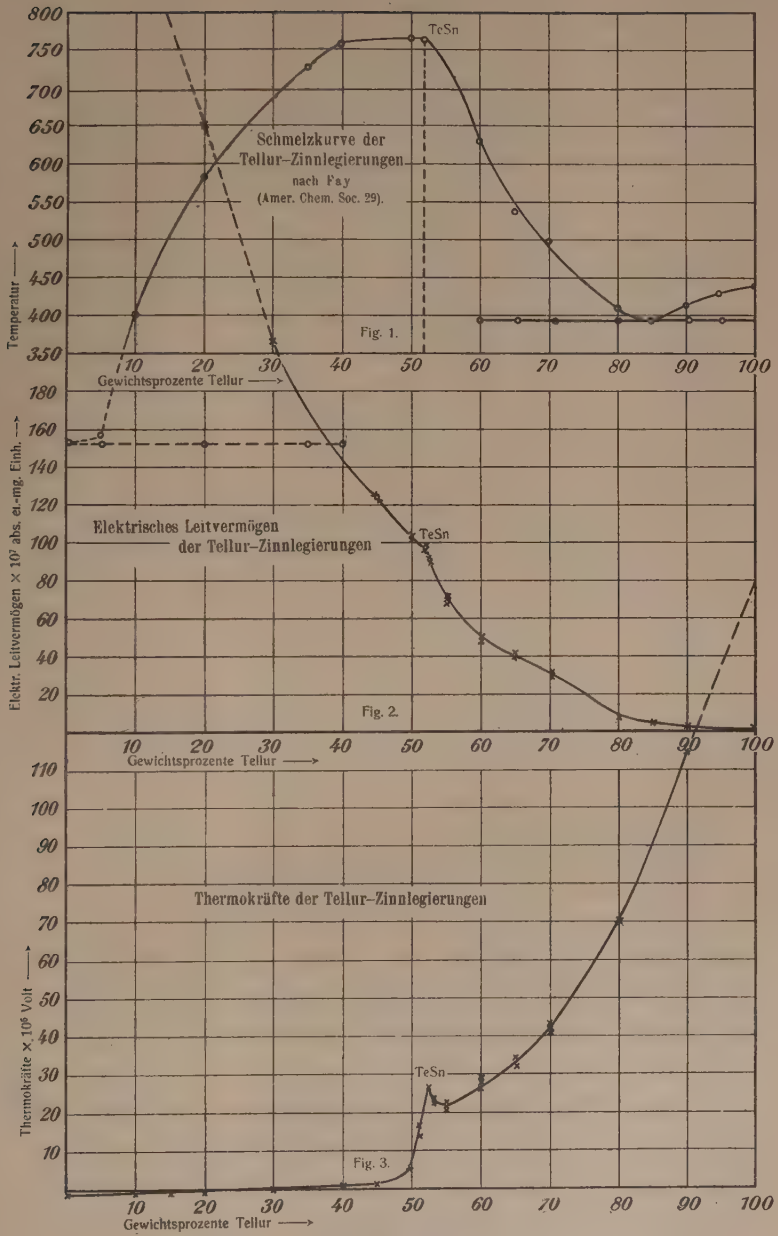
Von Ostern 1908 bis Michaelis 1909 arbeitete ich in dem von Hrn. Geheimrat Rubens geleiteten Physikalischen Institut der Universität.

Die Promotionsprüfung bestand ich am 16. Dezember 1909.

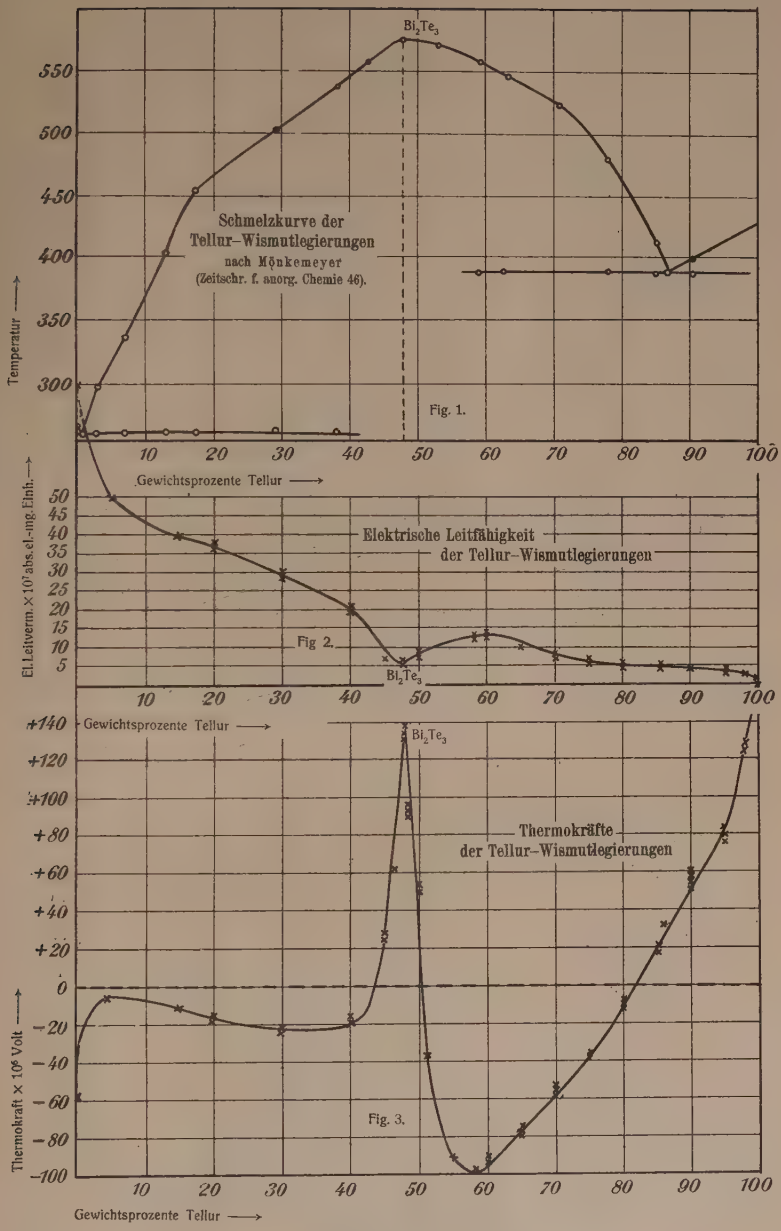
Allen meinen Lehrern, insbesondere Hrn. Geheimrat Rubens, bin ich zum größten Dank verpflichtet.



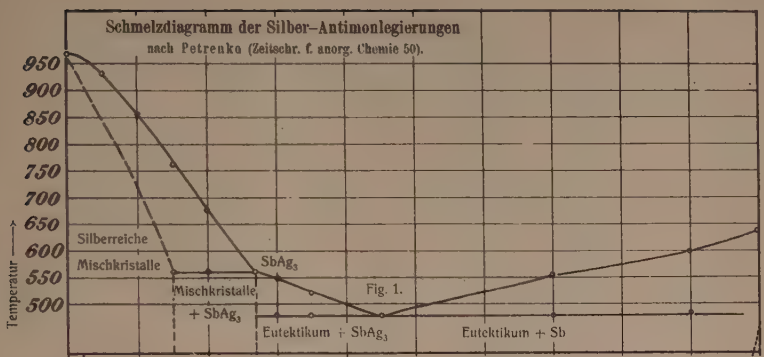
Tellur–Antimon.

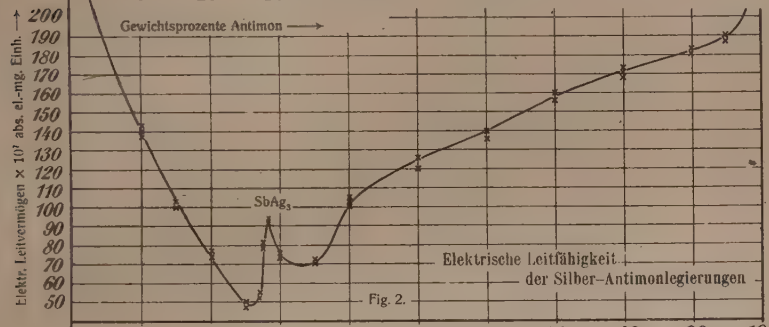

Schmelzkurve der Tellur–Zinnlegierungen nach Fay (Amer. Chem. Soc. 29).
TeSn
Temperatur
Gewichtsprozente Tellur
Fig. 1.
Elektrisches Leitvermögen der Tellur–Zinnlegierungen
Elektr. Leitvermögen × 10⁷ abs. el.-mg. Einh.
TeSn
Gewichtsprozente Tellur
Fig. 2.
Thermokräfte der Tellur–Zinnlegierungen
Thermokräfte × 10⁶ Volt
TeSn
Gewichtsprozente Tellur
Fig. 3.

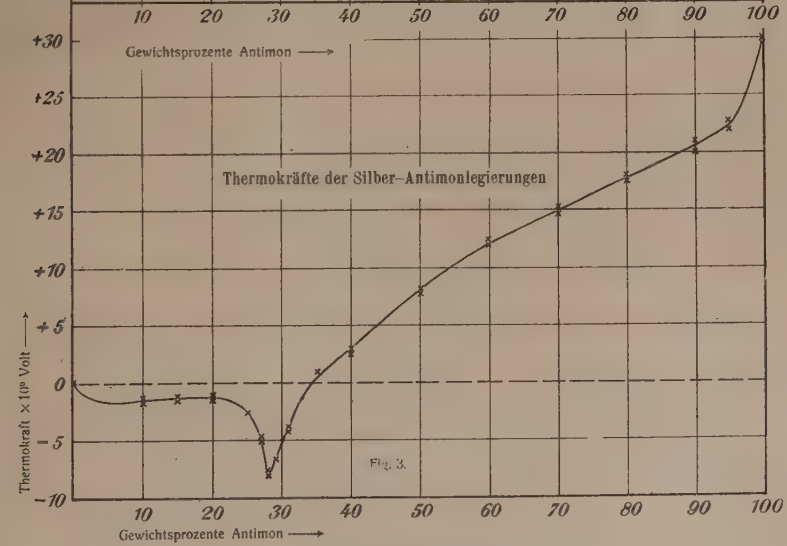
Tellur–Zinn.



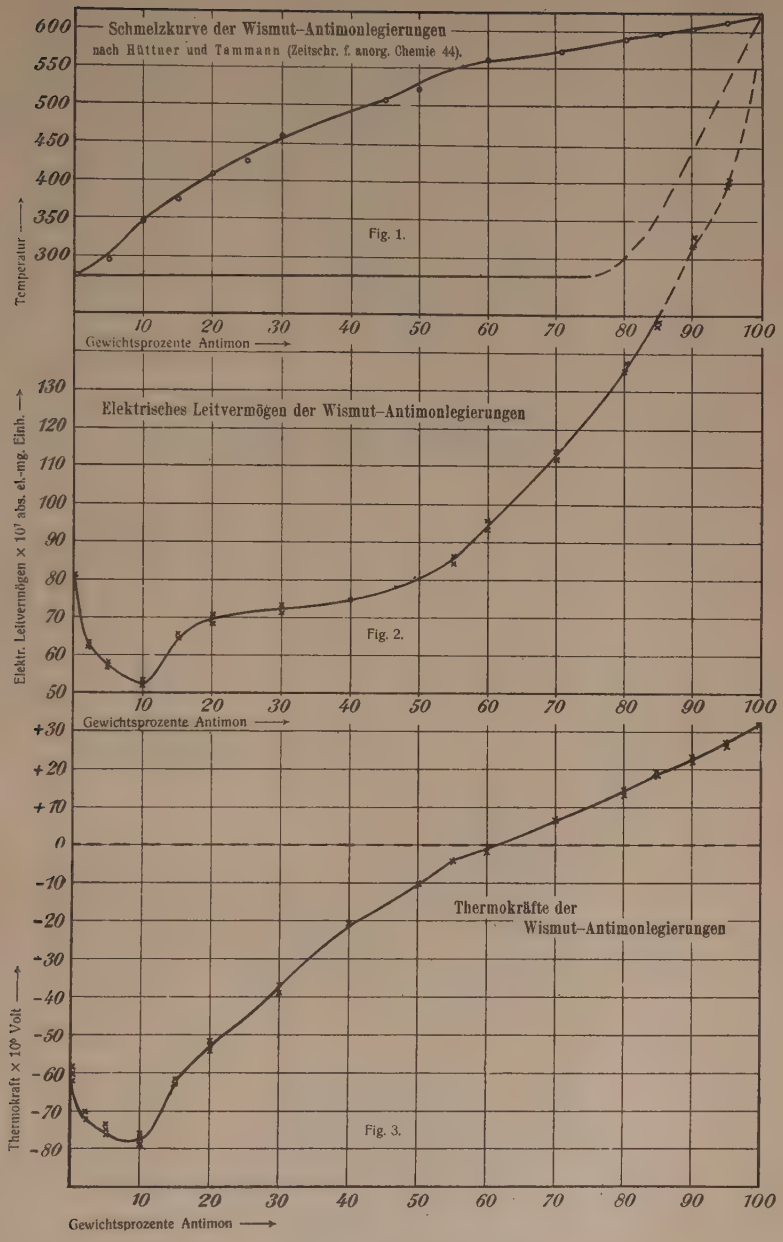
Tellur–Wismut.







Silber–Antimon.



Wismut–Antimon.

Schmelzdiagramm der Kupfer–Phosphorlegierungen

nach Heyn und Bauer (Zeitschr. f. anorg. Chemie 32).

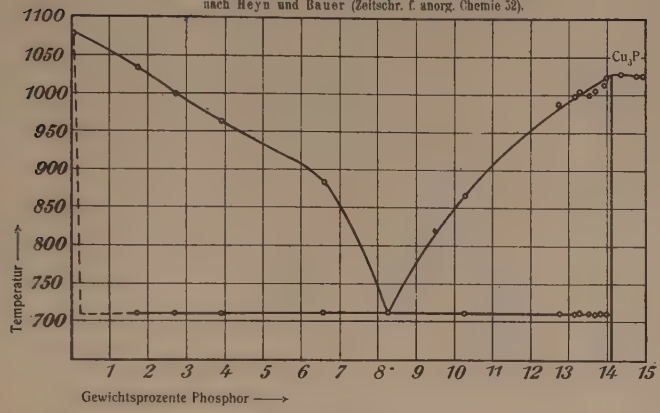


Fig. 1.

Thermokräfte der Kupfer–Phosphorlegierungen

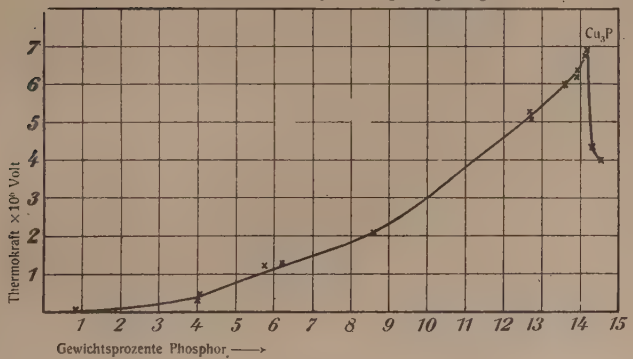
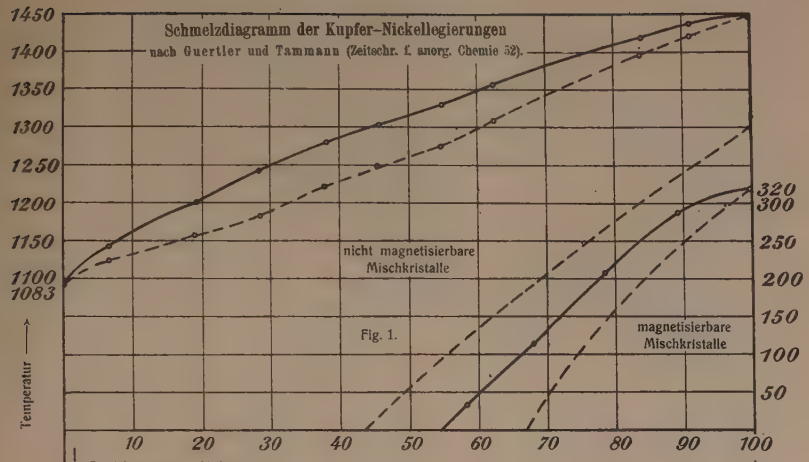
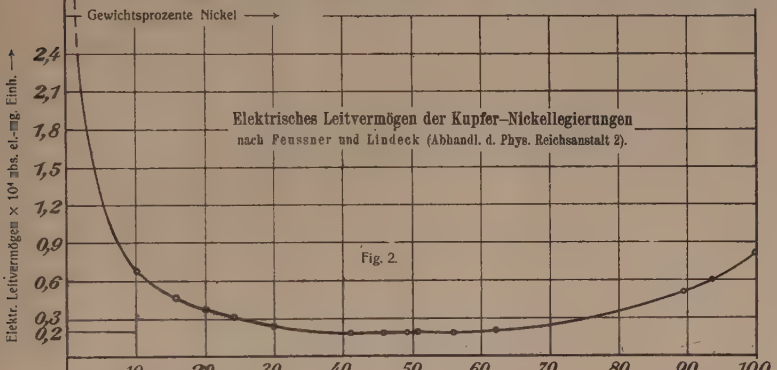
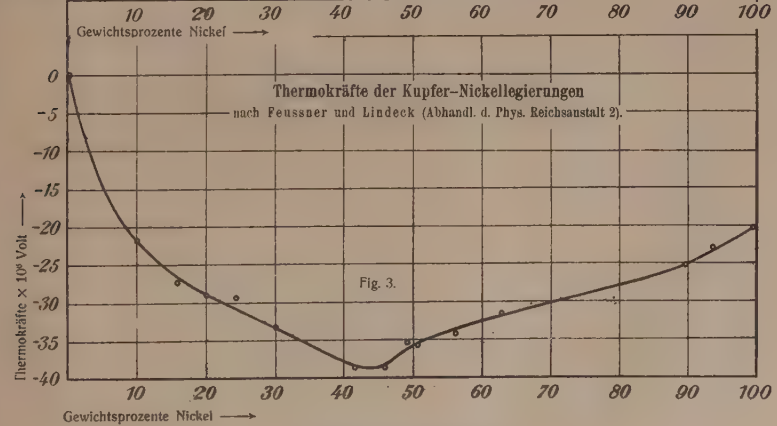


Fig. 2.

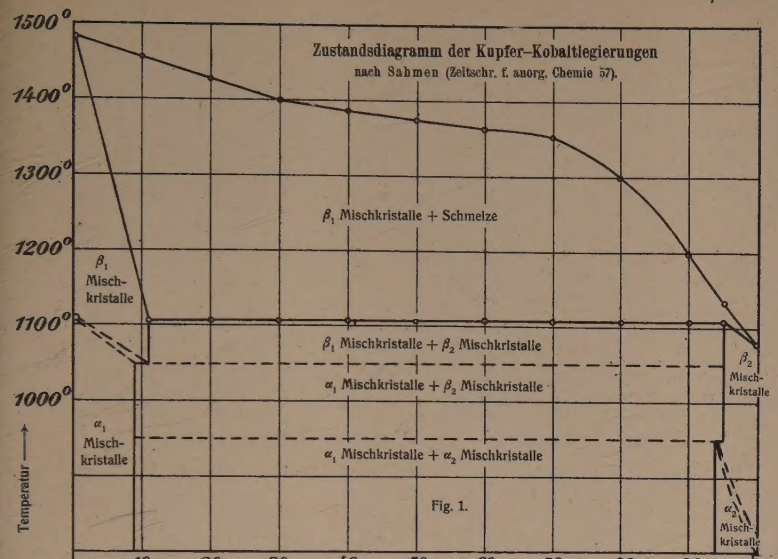
Kupfer–Phosphor.

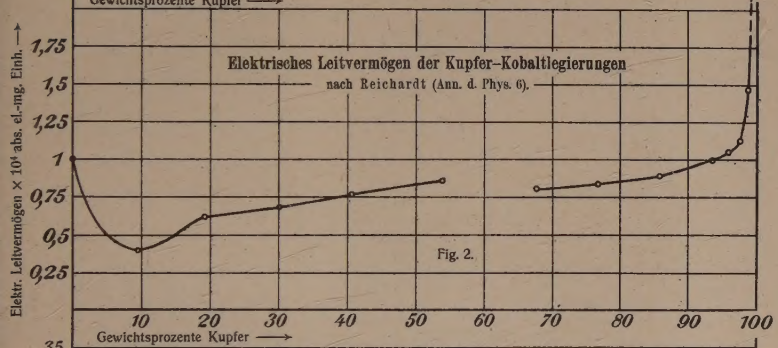


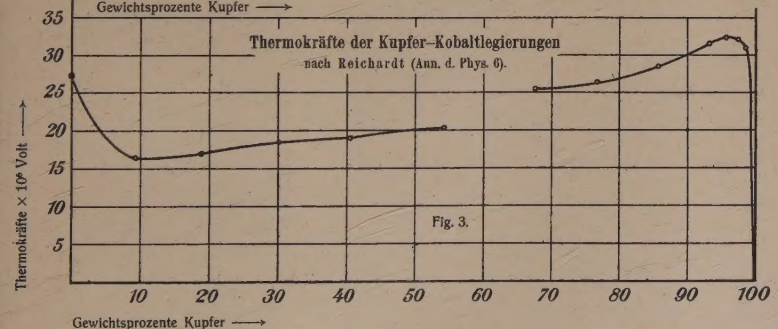




Kupfer–Nickel.







Kupfer–Kobalt.